

Série A, N° 3901

N° d'ordre 4752

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Ahmad AHMADI

1^{ère} THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'EFFET D'ANODE
DANS LES SOLUTIONS CRYOLITIQUES D'ALUMINE,
DE FLUORES D'ALUMINIUM, DE SODIUM ET DE
CALCIUM.

2^{ème} THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **30 MAI 1962**, devant la Commission d'Examen

MM. RIBAUD Président

MORAND }
VASSY.... } Examinateurs

Série A, N° 3901
N° d'ordre 4752

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par


Ahmad AHMADI

1^{ère} THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'EFFET D'ANODE
DANS LES SOLUTIONS CRYOLITIQUES D'ALUMINE,
DE FLUORES D'ALUMINIUM, DE SODIUM ET DE
CALCIUM.

2^{ème} THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le , **devant la Commission d'Examen**

MM. RIBAUD	Président
MORAND VASSY....	} Examineurs

2411 A. N. 201
N. 2011 1332

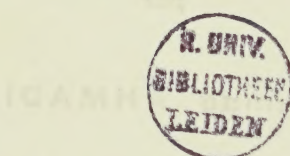
THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES



1^{re} THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉPREUVE D'ANODE
DANS LES SOLUTIONS CHLORURES D'ALUMINE
DE ALUMINE D'ALUMINE DE CHLORURE ET DE
CALCUL

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

pour la détermination de l'élément

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	DESTOUCHES ...	T	Théories physiques.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	AMIEL	T	Chimie générale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.	J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Optique).
TEISSIER	T	Zoologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CHOQUET	T	Th. des fonct. et Topologie.
MONNIER	T	Physiologie générale.	FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	JOST	T	Physiologie comparée.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du Globe.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
Mlle COUSIN ..	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
P. DRACH	T	Zoologie.	BÉNARD	T	Chimie Minérale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.).	ULRICH	T	Physiologie végét.
LUCAS	T	Recherches physiques.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	CHADEFAUD	T	Botanique.
M. MORAND ...	T	Physique Enseignement.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LELONG	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
DANJON	T	Astronomie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
PETIT	T	Biologie maritime.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
EICHHORN	T	Botanique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
Mlle CAUCHOIS.	T	Chimie physique.	E. ROCH	T	Géologie.
THELLIER	T	Physique du Globe.	SCHATZMANN ..	T	Astrophysique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PONCIN	T	Mécanique générale.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
QUÉLET	T	Chimie organique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
CHAMPETIER ..	T	Chimie macromoléculaire.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
JUNG	T	Pétrographie.	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BRUSSET	T	Chimie systématique.

M. LÉVY T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX ... T Chimie biologique.
Mme HUREL-PY Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX T Chimie (M.P.C.).
BRUN T Mécan. théorique des Fluides.
LEDERER T Chimie biologique.
Mme DUBREIL.. T Mathématiques (Agreg.)
Mme LELONG .. T Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR T Géologie (S.P.C.N.).
COTTE T Physique électricité.
J.-E. DUBOIS .. T Chimie organique.
LAMOTTE T Zoologie (E.N.S.).
André MICHEL . T Chimie minérale (Orsay).
OLMER T Energétique général.
ROUAULT T Electricité (Orsay).
GAUTHIER T Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ .. T Chimie physique.
BROSSEL T Physique atomique.
BUSER Physiologie comparée.
CAMUS Physiologie Vég. B.M.P.V.
CASTAING T Physique (Orsay).
CURIEN T Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE T Physiologie végét. (Orsay).
NOIROT Evolution des Etres organ.
PANNETIER T Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES T Zoologie.
PULLMANN T Chimie théorique.
TEILLAC T Physique nucléaire et Radio-activité (Orsay).
TONNELAT Biologie physico-chimique.
VILLE T Econométrie.
WILLEMART ... Chimie (P.C.B.).
DODÉ T Chimie (Orsay).
FREYMANN T Recherches physiques.
GUINOCHE T Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET T Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN ... T Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT T Electronique (Orsay).
CHAPELLE T Physique (Orsay).
DELANGE T Mathématiques (Orsay).
DENY T Mathématiques gén. (Orsay).
GERMAIN T Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS T Géologie.
ALLARD T Chimie physique.
BERTHELOT T Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICART T Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
M^{me} ALBE-FESSARD Psychophysiologie.
FRIEDEL Physique des solides (Orsay).
M. JULIA Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
LENDER T Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT Physico-chimie des rayonnements.
Mlle QUINTIN .. T Electrochimie.

MONOD T Chimie du Métabolisme.
BENOIT T Physiologie animale (Orsay).
DE POSSEL T Analyse numérique.
CHARLOT T Chimie analytique.
HAISSINSKY T Radiochimie.
LEMÉE T Physiologie Vég. B.M.P.V. (Orsay).
GUÉRIN T Chimie M.P.C. (Orsay).
M. CHATELET .. Chimie (P.C.B.).
JEAN Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER T Physique (S.P.C.N.).
Louis MICHEL.. Phys. théor. des Htes Energ (Orsay).
BERGÉRARD Zoologie (Orsay).
BERTEIN Electronique (Orsay).
BOUSSIÈRES Chimie des radioéléments (Orsay).
M^{me} COUTURE .. Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER .. Géologie appli. sur le terr.
FRANC Biologie animale (P.C.B.).
SCHNELL Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI ... Physiologie générale.
ACHER Chimie biologique (Orsay).
BALDOIN Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT Biologie animale S.P.C.N.
BLAMONT Géophysique Ionosphère.
BOURREAU Botanique.
D. CURIE Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA. Géologie.
FRÉON Chimie organique (Orsay).
HELLER Physiologie végétale.
TORTRAT Calcul des probabilités.
CAILLEUX Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN T Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL T Mécanique ondulatoire appl à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY. Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT T Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Mlle VEIL Physiologie générale.
LWOFF T Microbiologie.
SIESTRUNCK T Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE T Métallur. des métaux nucl.
BROCHARD T Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES T Mécanique générale.
LESIEUR T Math. (M.P.C.) (Orsay).
MAZET T Mécanique générale (Orsay).
CAIRE Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET Mécanique des Fluides.
CORABCEUF Physiologie animale.
DELLOUE Physique de l'exosphère.
GORENFLOT Botanique II (Orsay).
HOUILLOIN Biologie animale P.C.B.
JULLIEN J. Chimie P.C.B.
MALGRANGE ... Tech. math. de la Physique
OLIVIER Anthropologie.
NOZERAN T Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE. Physique E.N.S. (Orsay).

I N T R O D U C T I O N

L'électrolyse de solutions cryolithiques d'alumine entre électrodes de carbone vers 950° C conduit à l'aluminium industriel. Cette électrolyse est perturbée de temps à autre par un phénomène dit "effet d'anode" pendant la durée duquel le métal est déposé en très faible quantité à cause de l'intensité plus faible traversant le bain; la cuve consomme des produits fluorés qui sont perdus dans les gaz dégagés. On sait que l'effet d'anode a lieu lorsque la concentration du bain en alumine devient trop faible. Divers systèmes, proposés pour signaler le début de l'effet d'anode sur les cuves industrielles, sont basées sur la variation de la résistivité des bains due à une baisse de la concentration en alumine (1). Ces systèmes permettent alors une intervention rapide, écourtant ainsi la durée de l'effet d'anode. C'est toujours pour pallier les effets financièrement désastreux de l'effet d'anode que des systèmes industriels ont été mis au point pour une mise en solution continue de l'alumine (2). L'effet d'anode a donné lieu à beaucoup de travaux (voir par exemple dans (3) ou (4)). Pourtant, les avis restent partagés, et on ne peut pas dire encore avec certitude si l'effet d'anode se rattache à tel ou tel chapitre de l'électrochimie ou même de la physique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550215_0052

Dans tous ces travaux, on mesure toujours la densité de courant anodique critique, qu'on peut définir comme la densité de courant pour laquelle apparaît, dans des conditions et un bain donnés, l'effet d'anode. Cette densité de courant anodique critique a été mesurée par beaucoup d'auteurs et les valeurs trouvées se recoupent à peu près; pourtant les mesures ont toujours été faites sur les solutions d'alumine, en fonction de la concentration en alumine, à cause de l'importance de ces bains pour les industriels.

Le présent travail a été entrepris pour étendre l'étude de l'effet d'anode par la mesure d'un nouveau paramètre, le "temps nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode".

Ce mémoire comprendra quatre parties :

Dans une première partie nous décrirons l'appareillage expérimental.

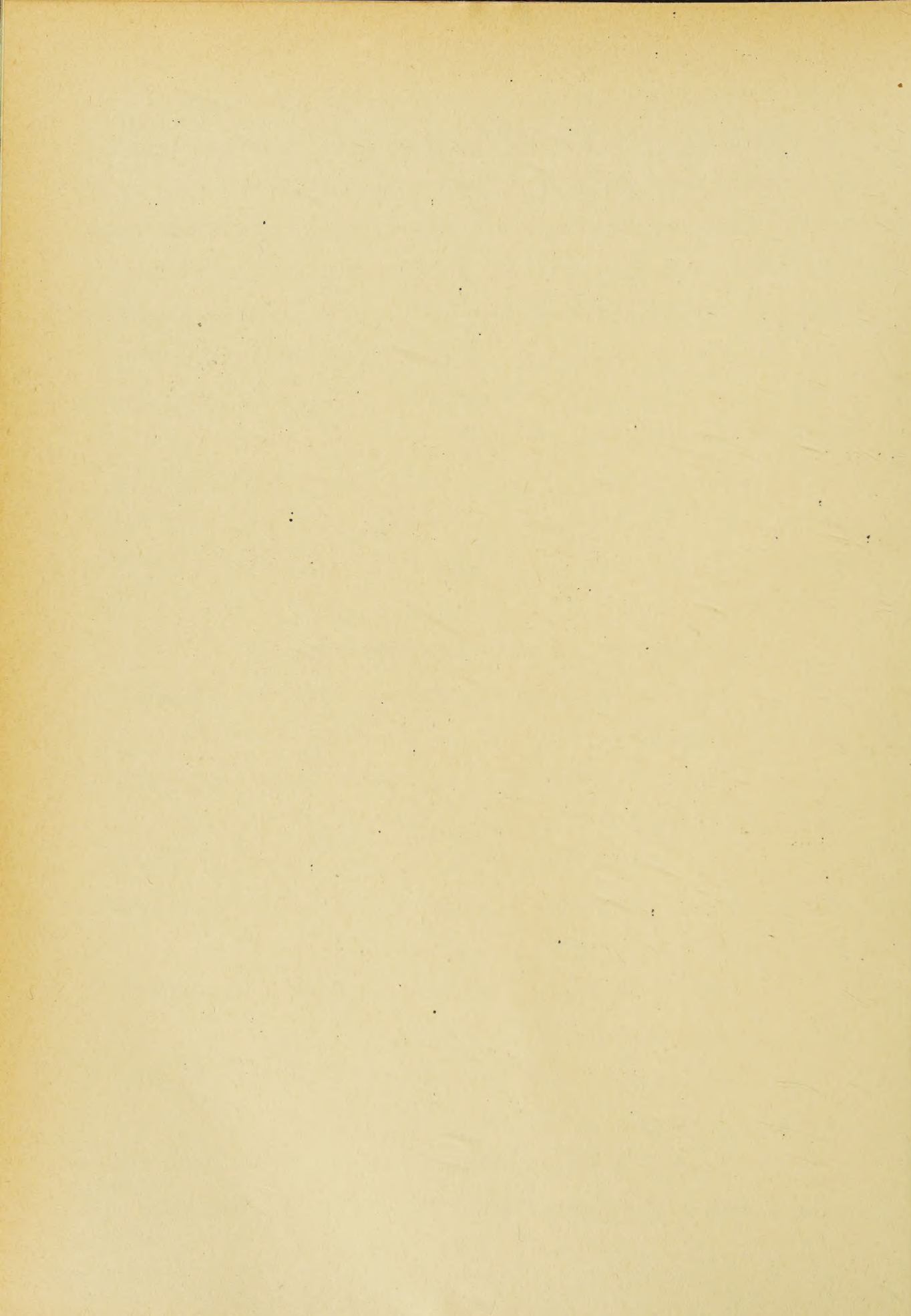
Dans une deuxième partie nous dirons ce que l'on sait actuellement sur l'effet d'anode.

Dans une troisième partie, nous ferons une étude qualitative du phénomène qui nous mènera à la mise au point d'une méthode expérimentale nouvelle.

Enfin, dans une quatrième partie, nous donnerons les résultats obtenus.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Enseignement à la Sorbonne.

Je suis particulièrement heureux aujourd'hui de pouvoir exprimer à Monsieur le Professeur Max MORAND, Directeur



du Laboratoire et à Madame Geneviève DARMOIS-SUTRA, Sous-Directeur du Laboratoire, mes plus vifs remerciements et mon affectueuse reconnaissance d'abord pour avoir bien voulu m'accepter dans leur Laboratoire et ensuite pour tous les bienveillants conseils dont ils m'ont toujours entouré.

Je suis également heureux d'exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Ali-Akbar TAVASSOLI, Professeur à la Faculté des Sciences de TEHERAN, qui m'avait confié une lettre d'introduction auprès de son ancien Maître, Monsieur le Professeur Eugène DARMOIS, et qui a suivi mon travail avec beaucoup de bienveillance.

Je veux aussi exprimer mes remerciements à Monsieur Pierre MERGAULT, Maître de Recherches au CNRS, qui m'a aidé dans mon travail au Laboratoire.

Je tiens à remercier enfin, tous les collègues et le personnel du Laboratoire, en particulier Monsieur Romain JACOUD, Assistant, pour les obligeants services qu'il m'a rendus.

PREMIERE PARTIE

APPAREILLAGE EXPERIMENTAL



Cet appareillage est très voisin de celui employé par P. MERGAULT (5). Nous passerons donc rapidement sur sa description, en insistant uniquement sur les différences.

Cet appareillage comprend trois parties principales :

I - Le four et son alimentation

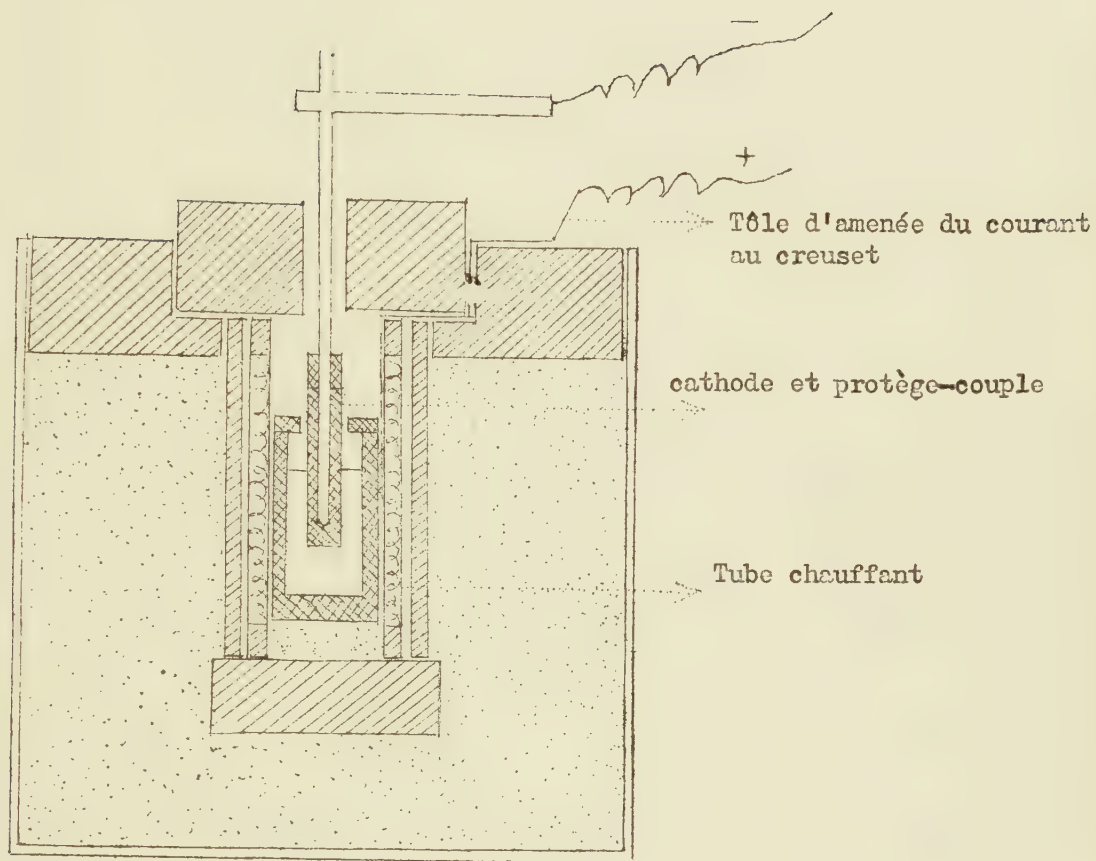
Le four est semblable à celui utilisé par M. ROLIN (6) ou G. ZARZYCKI (7) : tube chauffant réfractaire à rainures verticales dans lesquelles se logent des résistances boutonnées en KANTHAL facilement remplaçables. La puissance maximum du four, alimenté par le courant force alternatif 127 volts 50 périodes, est de 1500 watts environ. Deux rhéostats sont en série avec le four. Leur résistance peut varier de 0 à 9 ohms, l'un d'entre eux peut être court-circuité par un basculeur à mercure commandé par le régulateur de température décrit plus loin. Sur le schéma en coupe donné figure 1, on remarquera quelques améliorations de détail par rapport au four décrit par P. MERGAULT (5).

II - Le circuit d'électrolyse

I°) - Circuit d'électrolyse proprement dit

Nous avons utilisé l'alimentation en courant continu 110 volts du secteur, qu'on fait arriver sur un rhéostat monté en potentiomètre. L'intensité du courant dans le circuit d'électrolyse est mesurée avec un "Précitest" des Etablissements Chauvin et Arnoux. La tension aux bornes est mesurée par un "Compact universel" de la même firme.





Coupe du four

Fig.1



2°) - Cellule d'électrolyse et électrodes

a) La cellule d'électrolyse. La cellule d'électrolyse est un creuset en graphite pur qualité CS des Etablissements Savoie-Acheson. Les creusets ont 100 m/m de hauteur, 50 m/m et 40 m/m de diamètres extérieur et intérieur respectifs. On y met 180 grammes de cryolithe naturelle du Groënland qualité A. Le creuset sert d'anode, le courant y est amené par des tôles de 1 m/m d'épaisseur et de 25 m/m de largeur introduites entre creuset et tube chauffant.

b) L'électrode centrale est un manchon en graphite disposé autour du protège-couple. Le protège-couple est un tube en acier inoxydable de 6 et 4 m/m de diamètres extérieur et intérieur respectifs, soudé à l'arc à l'une de ses extrémités suivant une méthode indiquée par P. MERGAULT (5).

III - Contrôle et régulation de la température

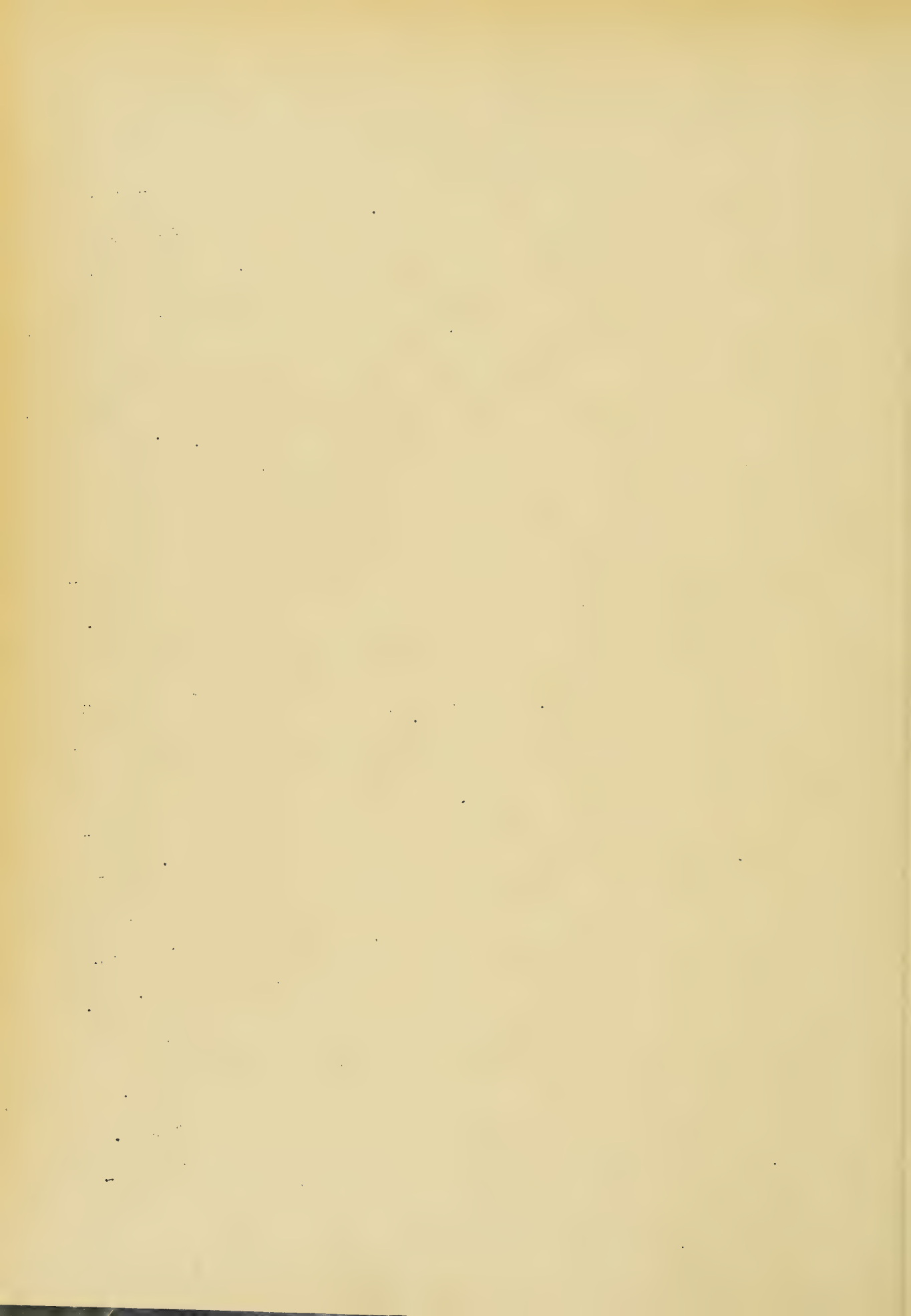
Les mesures de température se font au moyen du couple Le Châtelier, platine - platine rhodié à 10 % de rhodium (8). Les extrémités du couple sont soudées à deux fils de cuivre; ces deux soudures, qui constituent la source froide sont placées dans deux tubes pleins d'huile de paraffine; les tubes sont plongés dans l'eau contenue dans un vase de Dewar. Un thermomètre au 1/10 de degré permet de mesurer la température de l'eau. On peut tenir compte de cette température pour régler la force électromotrice du couple thermo-électrique de telle façon que cette f.e.m. corresponde à une



température de 1020°C (8) (9), température à laquelle la plupart de nos expériences ont été faites. Les deux fils de cuivre qui sortent de la "source froide" sont connectés à un régulateur de température.

Le régulateur de température fourni par la "Pyrométrie Industrielle" fonctionne par tout ou rien. L'intensité admissible dans le régulateur est trop faible pour que le circuit d'alimentation du four lui soit directement connecté. Le régulateur commande un autre relai à mercure qui court-circuite un rhéostat quand la température est trop basse. On arrive à obtenir par ce procédé un fonctionnement très souple qui permet avec un peu d'habitude une régulation de la température à $\pm 2^{\circ}$. En effet, il est nécessaire de tenir compte pendant une électrolyse de l'élévation de température du bain due aux pertes Joule. On doit donc diminuer le courant d'alimentation du four en fonction du courant d'électrolyse. Cela se fait manuellement après une étude préalable de bains analogues dans le même four. Pour montrer l'importance de ces réglages signalons seulement qu'un effet d'anode (mais sur anode centrale) avec courant d'électrolyse de 6 ampères, a fait monter la température du bain à 1075°C , alors même que le courant de chauffage du four était coupé.

La figure 2 donne le schéma des principales installations.



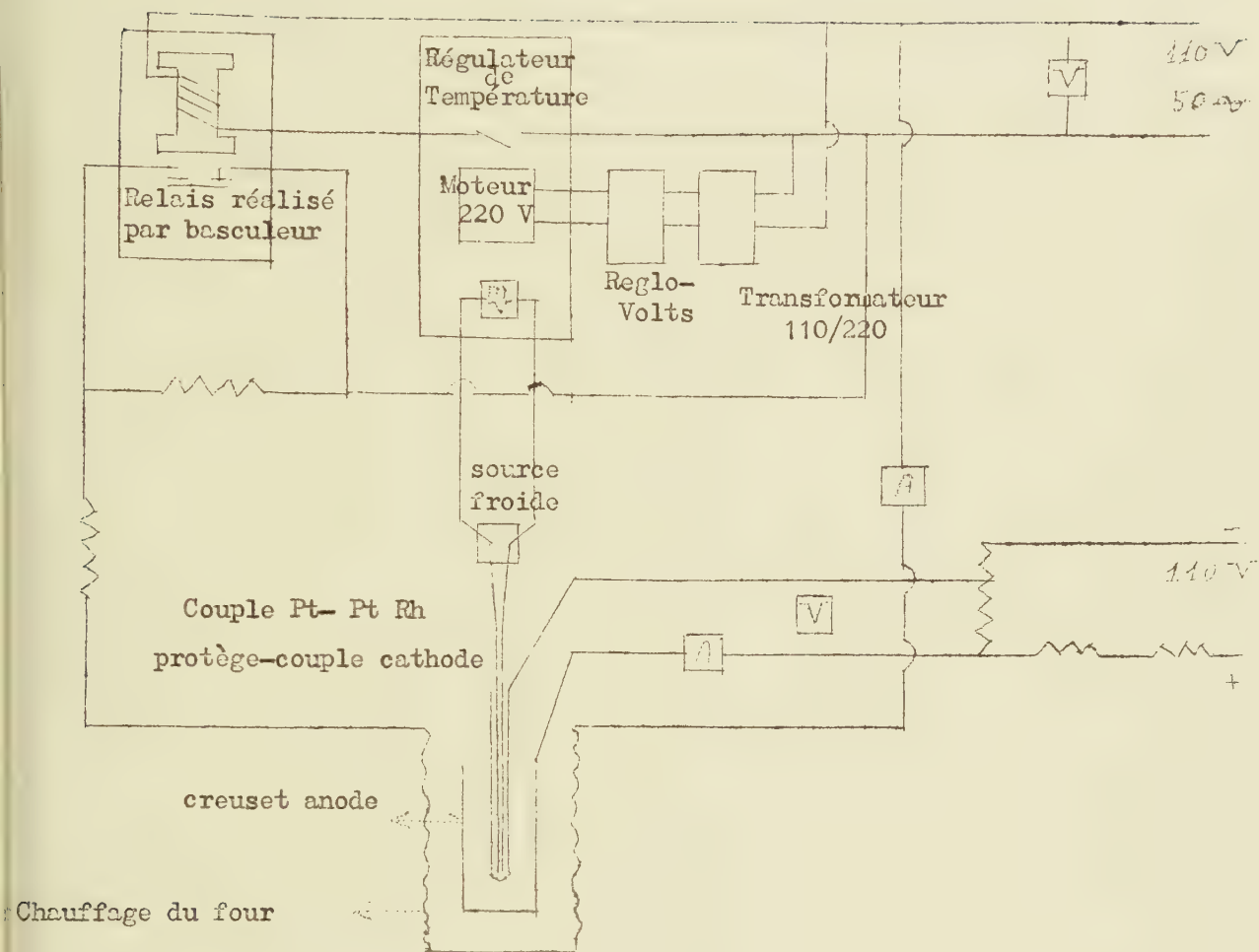


Schéma des principales installations

Fig.2



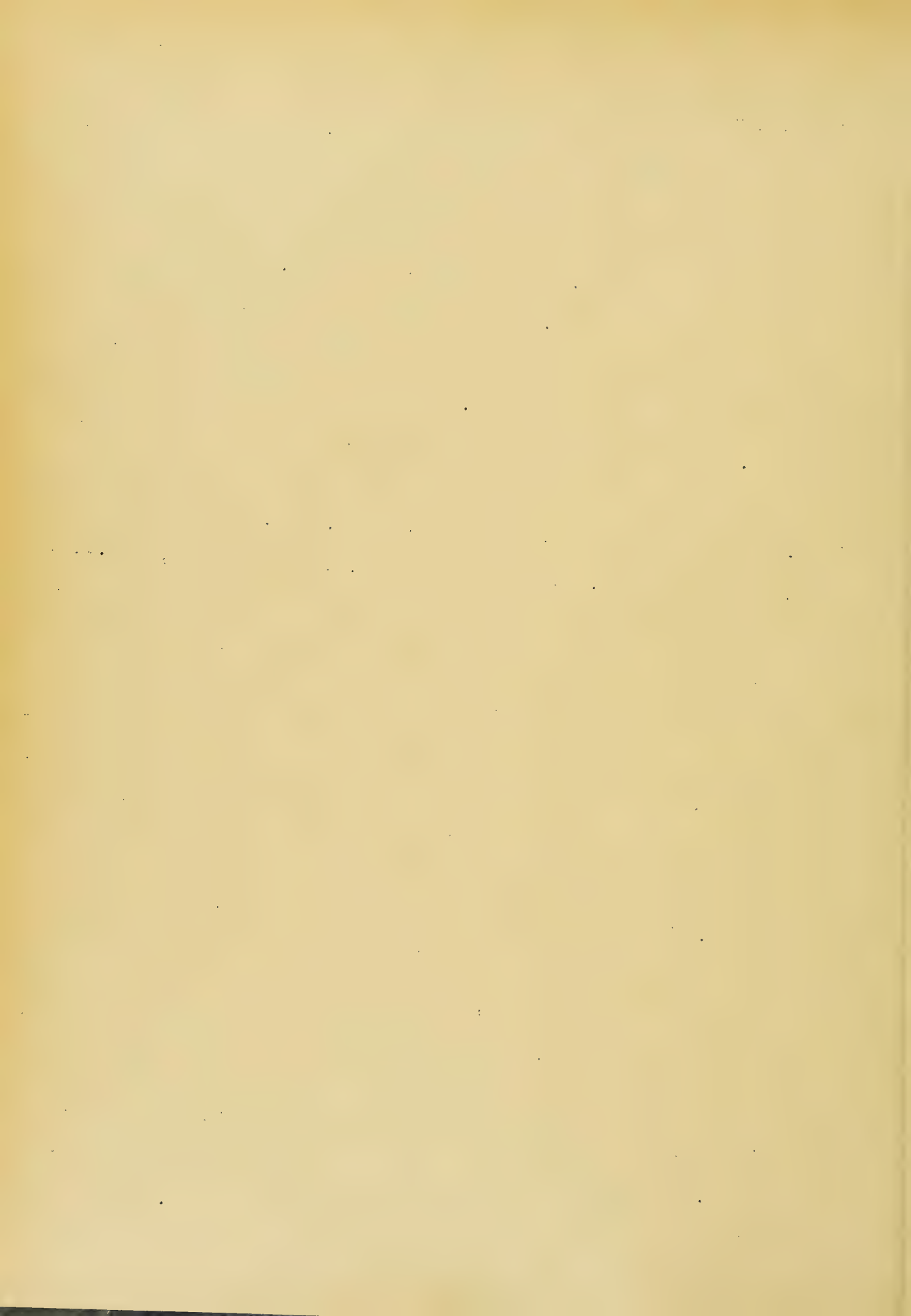
DEUXIEME PARTIE

CE QUE L'ON SAIT ACTUELLEMENT
DE L'EFFET D'ANODE

I - Qu'est-ce que l'effet d'anode ?

On pourrait dire que l'effet d'anode est un phénomène "bien connu" qui se produit au cours de l'électrolyse de solutions cryolithiques d'alumine sur l'anode de carbone (anodes de graphite, anodes auto-cuisantes, anodes Söderberg : voir par exemple (10)). Depuis quelques années, les travaux de recherche dans le domaine des sels fondus en général, sur la cryolithe en particulier, sont devenus beaucoup plus nombreux. On trouve sur l'effet d'anode, des historiques partiels et des exposés sur les diverses thèses en présence dans P. MERGAULT (5), A.I. BELIAEV (3) (4), Y.K. DELIMARSKII et B.F. MARKOV (11), L.N. ANTIPIIN et N.G. TJURIN (12), etc....; chacun essaie de définir l'effet d'anode par ses conséquences, qui commencent à être à peu près connues, puis discute sur les causes qui sont, elles, encore très mal connues.

Voyons comment se manifeste l'effet d'anode au laboratoire, au cours de l'électrolyse d'un bain de cryolithe naturelle fondue par exemple, dans un creuset en graphite servant d'anode (voir plus loin la méthode expérimentale : page 26). Ce bain étant soumis à l'électrolyse, l'électrolyse normale se poursuit un certain temps (variable avec les conditions de l'expérience, etc ...) disons pour fixer les idées à 8 ampères sous 4,7 volts; et on ne touche plus au réglage; l'intensité baisse petit à petit et la tension aux bornes s'élève. Après 25 minutes 30 secondes on a 7,6 A pour 5,8 volts. Puis brusquement, à la 26ème minute, l'intensité s'abaisse à 6,3 A et la tension s'élève à 18 volts. Après 26 mi-



minutes 30 secondes, on a 5,7 A sous 24 volts puis 5,2 A sous 30 volts après 28 minutes. Cette variation brusque de la tension et de l'intensité marque le début de l'effet d'anode. On voit que la puissance dépensée dans la cuve, qui était au début de l'électrolyse de 38 watts est passée à 44 watts au bout de 25 minutes 30 secondes, mais cela très progressivement; quand l'effet d'anode apparaît cette puissance passe brusquement à 114 watts au temps $t = 26$ minutes puis à 137 watts au temps $t = 26$ minutes 30 secondes, puis à 156 watts au temps $t = 28$ minutes. Si on admet que la quantité d'aluminium déposé est proportionnelle au courant traversant la cellule d'électrolyse, on voit que la puissance est multipliée par 4 environ, alors que la quantité d'aluminium déposé est seulement les $\frac{2}{3}$ ($\frac{5,2}{8} = 0,65$) de ce qu'elle était en électrolyse normale. Nous venons de décrire la manifestation la plus simple à détecter de l'effet d'anode. Nous allons maintenant énumérer les divers changements qui apparaissent dans l'électrolyse pendant l'effet d'anode par rapport à l'électrolyse normale..

1°) Variation brusque de tension et de courant comme cela vient d'être décrit : ce n'est pourtant pas une règle absolument générale, et on verra des effets d'anode qui apparaissent très progressivement et qui sont instables (Ex. : les effets d'anode sur certains bains cryolithe - fluorure de sodium).

2°) En électrolyse normale, on entend dans le bain le dégagement gazeux, bruit des bulles qui viennent crever à



la surface du bain fondu. Quand apparaît l'effet d'anode, le bruit change et on entend une vibration de fréquence plus élevée, qui est caractéristique comme R. LORENZ (13) l'avait déjà signalée. En fait cette vibration est un crépitement d'étincelles visibles entre le bain et l'anode.

3°) Ces étincelles sont dues au fait que l'anode est séparée du bain par une couche très mince isolante. P. MERGAULT (5) (19) décrit une "couche isolante adsorbée par le graphite" qu'il met en évidence aux rayons X par utilisation du dispositif de G.W. BRINDLEY (14). Pour B.F. MARKOV (11) l'anode cesse d'être mouillée par le sel fondu et il se forme entre anode et bain une couche de gaz qui isole électriquement l'anode. Pour K. ARNDT et H. PROBST (15), c'est la variation de la tension superficielle à la limite solide (anode) - liquide (électrolyte) - gaz (gaz dégagé à l'anode) qui, en empêchant le mouillage de l'anode par le bain, entraîne l'apparition de l'effet d'anode. Enfin L.N. ANTIPIN et H.G. TJURIN (12) montrent que l'oscillogramme de l'effet d'anode est un diagramme typique de rupture d'un diélectrique, ce qui permet à ces auteurs de conclure qu'il y a formation d'une "pellicule" isolante entre anode et bain.

4°) Si l'on suppose que l'aluminium a toujours la même valence, en électrolyse normale et pendant l'effet d'anode, la masse de métal déposé n'est que les $\frac{2}{3}$ de celle déposée au cours d'une électrolyse normale bien que la puissance dépensée soit multipliée par 4 environ.

5°) Le métal produit pendant l'effet d'anode exige



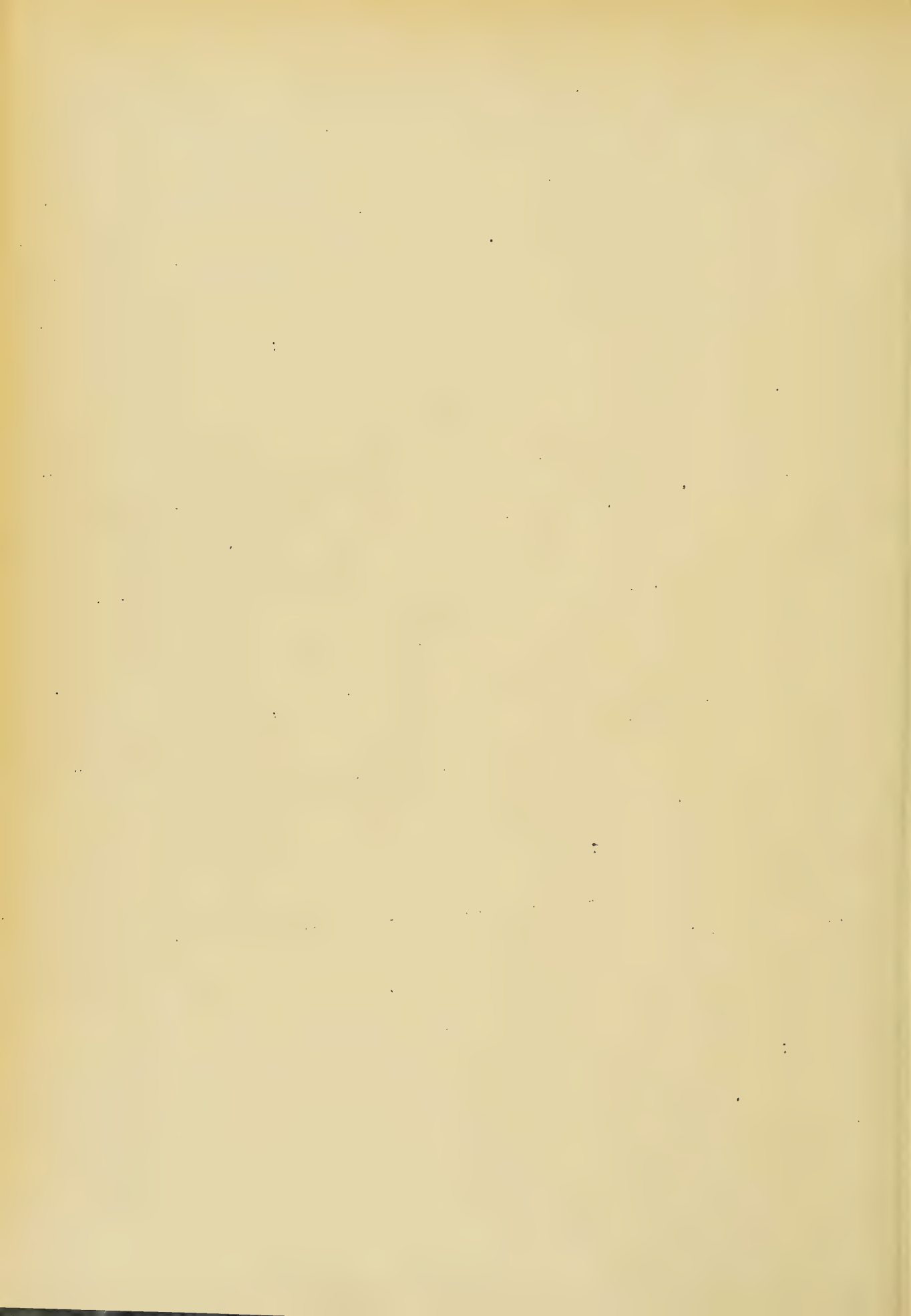
environ 6 fois plus de puissance électrique que le métal déposé pendant l'électrolyse normale. On doit encore ajouter à cette dépense la consommation de produits fluorés coûteux. Lorsque l'effet d'anode apparaît, la composition des gaz dégagés à l'anode change. L'électrolyse normale d'une solution cryolithique d'alumine revient à une décomposition électrolytique de l'alumine suivant le schéma :



L'oxygène est libéré uniquement sous forme d'oxyde de carbone et d'acide carbonique en proportions variables. Pendant l'effet d'anode, il y a, en plus de CO et CO₂, un dégagement de fluorures de carbone, CF₄ et un peu de C₂F₆ (16). L.N.

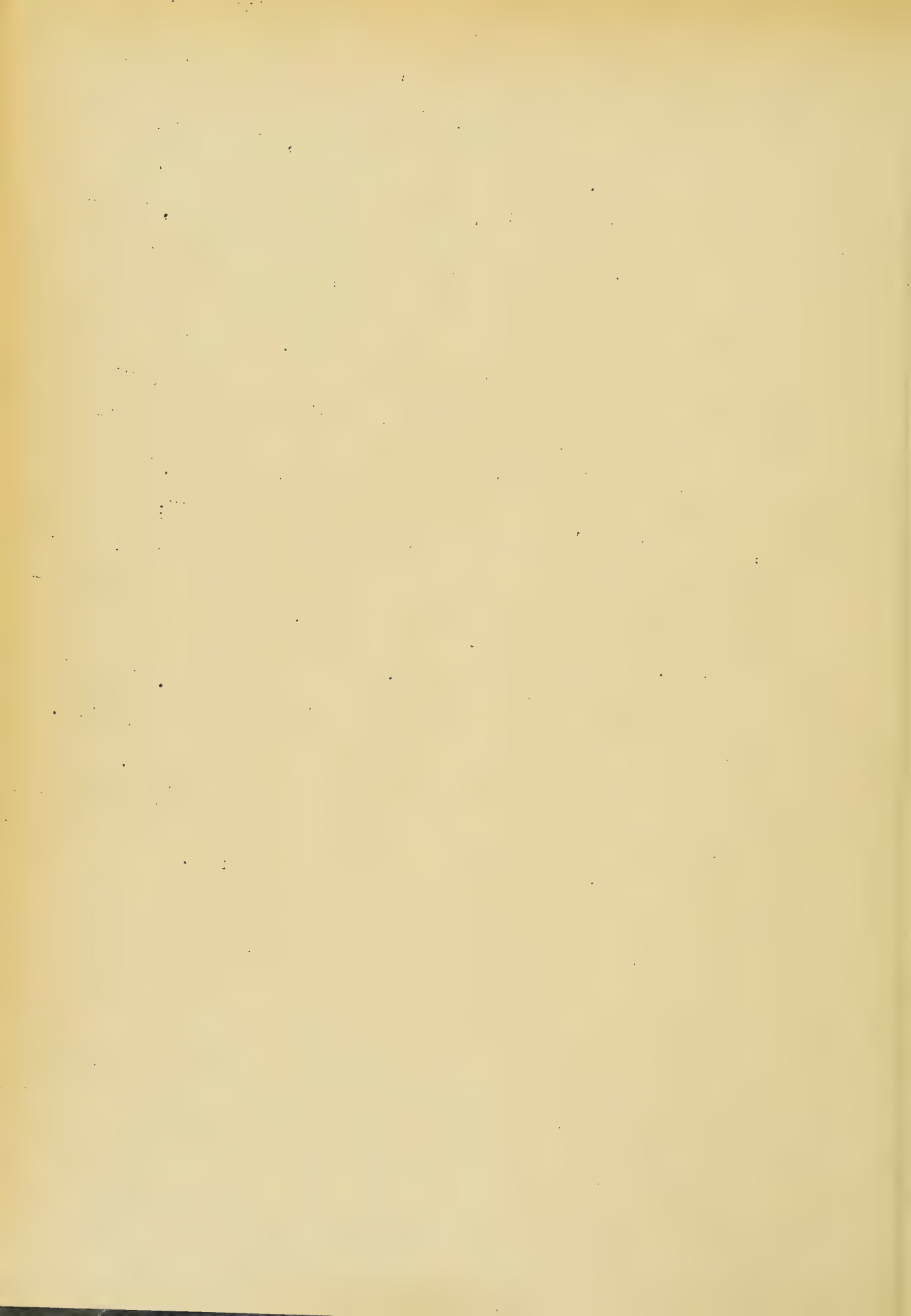
ANTIPIIN et N.G. TJURIN essaient de démontrer par la thermodynamique que les gaz libérés à l'anode contiennent aussi COF₂. On explique l'apparition du fluor à l'anode, au cours de l'effet d'anode, de diverses façons, et selon la théorie admise pour expliquer le dépôt d'aluminium lors de l'électrolyse normale. Ces théories peuvent se classer en deux catégories principales :

a) théorie que l'on peut dire des "réactions secondaires". On admet dans ces théories que c'est le sodium qui est libéré à la cathode et que l'aluminium provient de la réduction électrolytique de l'alumine par le sodium métallique : autrement dit l'aluminium est produit par réaction secondaire. En général, ceux qui admettent ce processus réactionnel cathodique admettent qu'à l'anode, le dégagement



$x \text{ CO} + y \text{ CO}_2$ est dû aux processus secondaires suivants : quel que soit le régime d'électrolyse, on a libération de fluor à l'anode en régime normal, l'alumine agit comme un dépolarisant de l'anode, et donne avec le fluor, du fluorure d'aluminium et de l'oxygène; cet oxygène attaque alors le carbone de l'anode. Pour une densité de courant donnée, fonction de la concentration en alumine (17), la diffusion du dépolarisant vers l'anode devient insuffisante et le fluor dégagé à l'anode entraîne l'apparition de l'effet d'anode.

b) théorie des "réactions primaires". C'est la théorie la plus simple, puisqu'elle suppose que le solvant, la cryolithe, dissout l'alumine en l'ionisant, de sorte que le bain contient des ions Al^{+++} et des ions O^{--} ; ce sont ces ions qui sont déchargés directement aux électrodes. Cette théorie, reprise par E. DARMOIS (18), devait être brillamment confirmée par M. ROLIN (6), qui réalisa la cryoscopie de l'alumine dans la cryolithe fondue, puis par P. MERGAULT qui fit des mesures de tension de décomposition (5), (19), (20), et des réactions de double décomposition (21). Dans cette théorie, le potentiel de dépôt de l'aluminium à la cathode est plus faible que celui du sodium : P. DROSSBACH (22) était arrivé par la thermodynamique à une conclusion inverse, mais ses calculs étaient trop approchés; K. GRJOTHEIM (23) montre toujours par la thermodynamique que l'aluminium est plus noble que le sodium. A l'anode, le potentiel de décharge des ions O^{--} (compte tenu évidemment de la dépolarisation due au carbone de l'anode) est plus faible que le potentiel



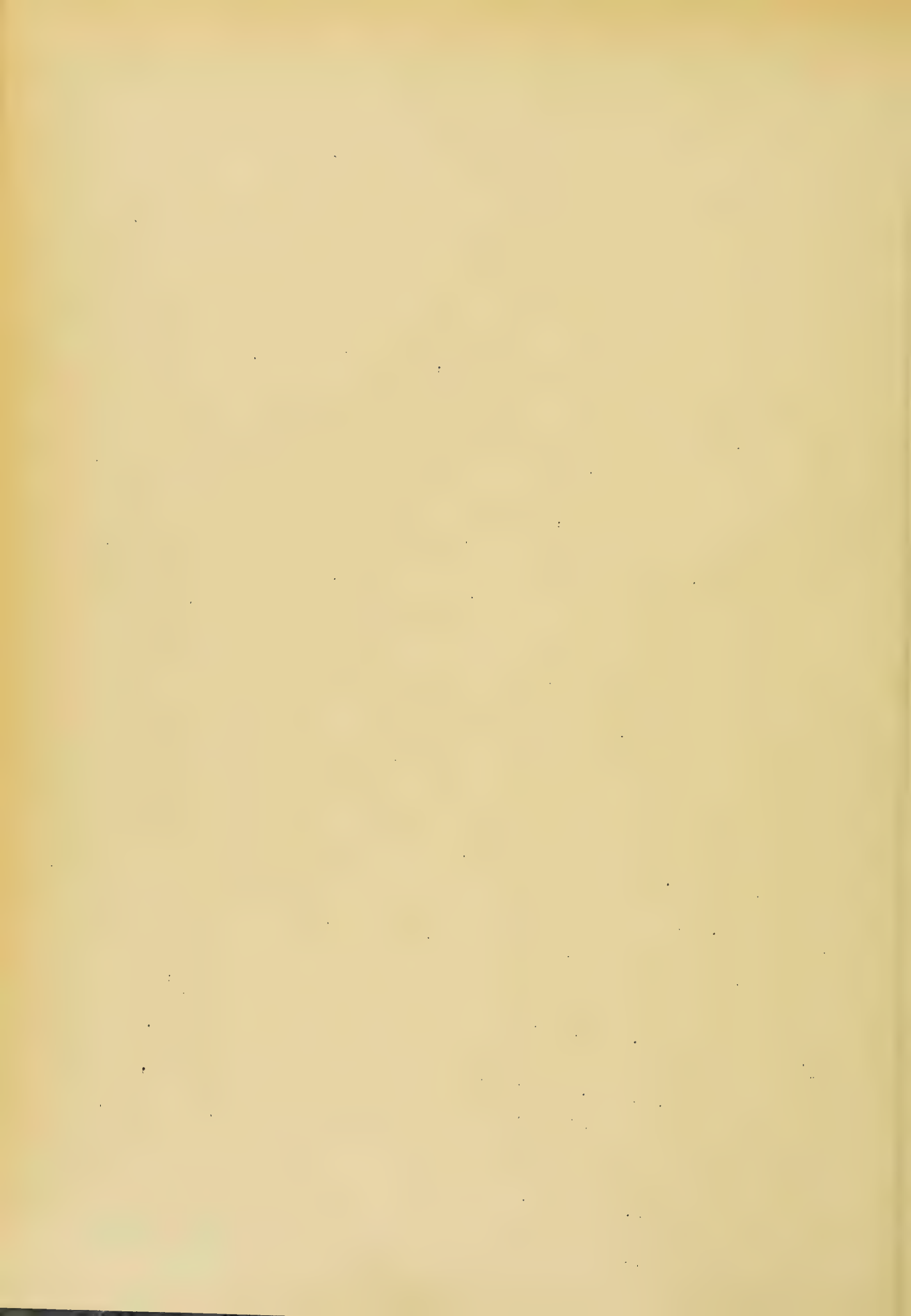
de décharge des ions F^- . Cependant quand la concentration des ions O^{--} décroît (par appauvrissement du compartiment anodique en alumine) leur potentiel de décharge croît et finit par dépasser le potentiel de décharge des ions F^- . C'est alors le fluor libéré à l'anode qui entraîne l'apparition de l'effet d'anode.

Dans ces deux théories c'est donc le dégagement de fluor à l'anode qui est responsable de l'effet d'anode.

Il existe d'autres théories de l'électrolyse de l'aluminium industriel, qu'on pourrait qualifier de mixtes : par exemple, dépôt primaire d'aluminium à la cathode avec dégagement primaire de fluor, ou encore, libération de sodium à la cathode qui donne ensuite de l'aluminium, mais dégagement primaire d'oxygène. On peut dire que toutes ces théories sont d'accord pour reconnaître le dégagement de fluor à l'anode lors de l'effet d'anode, le fluor donnant alors avec le carbone de l'anode des fluorures de carbone, CF_4 , C_2F_6 , peut être COF_2 , et aussi CO et CO_2 . Des travaux de V.P. MAJHOVETZ et collaborateurs (16) (24) ont montré l'existence de CO , CO_2 , CF_4 et C_2F_6 .

II - Raisons d'apparition de l'effet d'anode dans l'électrolyse de bain cryolithe - alumine avec anode de carbone.

Dans l'électrolyse des bains industriels, solution d'alumine dans un solvant fluoré à base de cryolithe, on sait que l'effet d'anode a lieu lorsque la concentration en alumine dans le bain devient trop faible. On pourrait donc



considérer ce fait comme une cause de l'apparition de l'effet d'anode. Cependant, on ne peut pas dire qu'il s'agit de "la cause" de l'effet d'anode, puisque tout à coup la tension aux bornes de la cellule est multipliée par exemple par 7 ou plus : tout ce qu'on peut dire, c'est que l'effet d'anode se produit quand la concentration en alumine dans le bain devient trop faible. En fait, c'est la constitution brutale d'une couche isolante sur l'anode qui est la cause de l'effet d'anode. LN. ANTIPIN et N.G. TJURIN ont beaucoup insisté (12) sur cette distinction d'une part entre causes et effets et d'autre part, entre causes directes et indirectes. L'imagination des chercheurs s'est beaucoup exercée sur les raisons de cette apparition soudaine de l'effet d'anode, nous tâcherons de passer en revue les diverses hypothèses faites, en insistant sur celles qui sont encore admises aujourd'hui. Ainsi V. SCHISCHKIN (25) décrit une pellicule poussiéreuse qui empêche le mouillage de l'anode par l'électrolyte qui provoque ainsi l'effet d'anode; B.F. MARKOV (11) pense que beaucoup de chercheurs retiennent encore cette hypothèse. La plupart des auteurs admettent plutôt la formation d'une pellicule gazeuse qui isole l'anode du bain. La formation de cette pellicule peut alors s'expliquer de plusieurs façons :

1 - H. WARTENBERG et G. WEHNER (26) ont émis l'hypothèse que les bulles gazeuses qui se forment sur l'anode portent des charges électrostatique : ces charges, qui sont positives lorsque l'électrolyse est normale (puisque l'anode



est elle-même positive) deviennent négatives quand la concentration du bain en alumine devient plus faible. Les bulles sont donc attirées par l'anode sur laquelle elles se fixent provoquant l'apparition de l'effet d'anode. Cette hypothèse est à peu près abandonnée aujourd'hui.

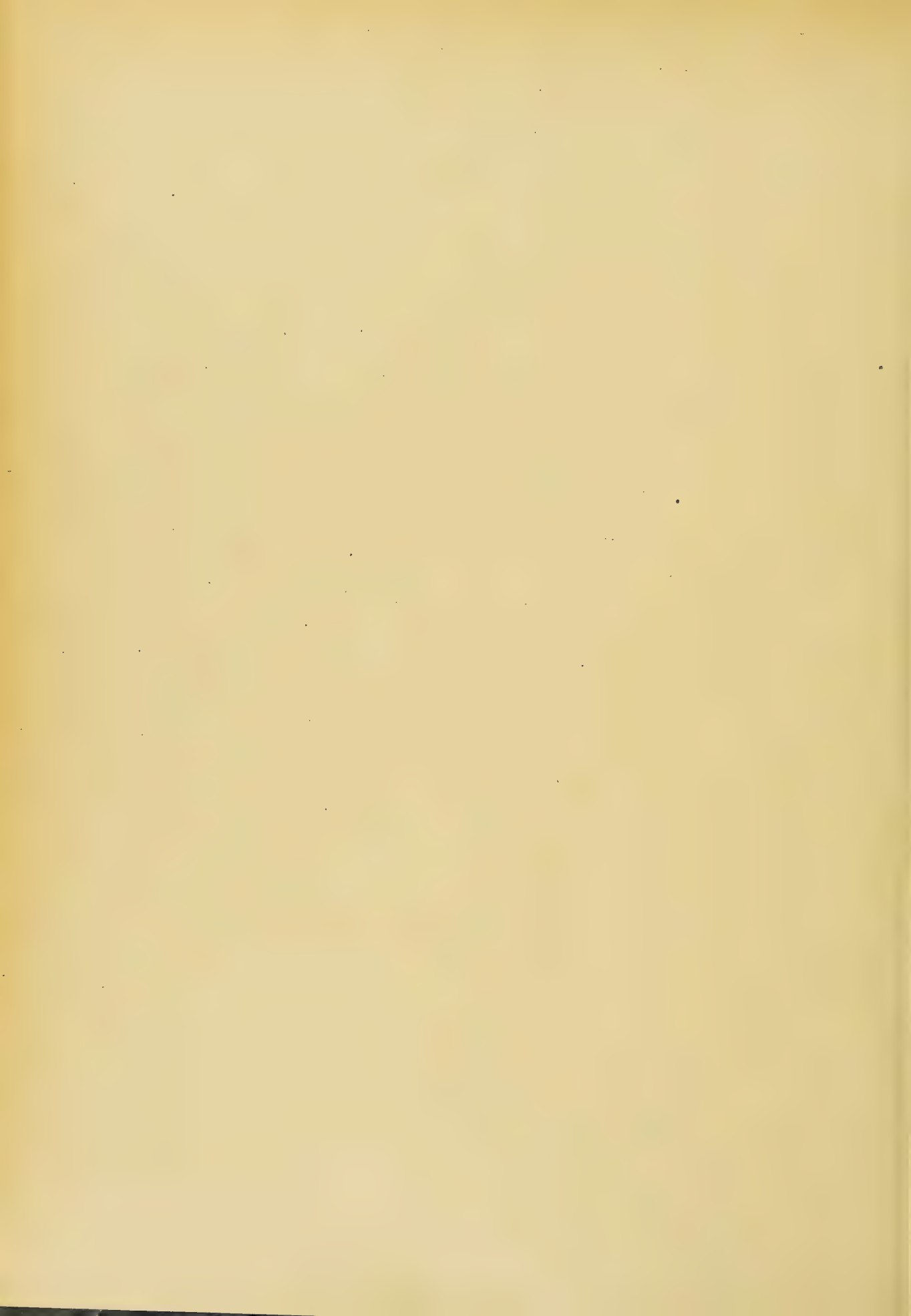
2 - Pour A.I. BELIAEV (3) (4), la plupart des chercheurs soviétiques pensent que l'effet d'anode est dû à un changement de l'angle de mouillage des bulles gazeuses, provoqué par la variation de la tension superficielle à la limite des trois phases solide (carbone de l'anode) - liquide (bain d'électrolyse) - gaz (gaz dégagé à l'anode par l'électrolyse). A. VAJNA (17) montre, en photographiant des anodes pendant l'électrolyse et en mesurant les angles de mouillage des gouttes de bain fondu sur le graphite que "l'effet d'anode se produit par suite d'une brusque variation de l'angle carbone - bain - gaz lorsque le gaz anodique change". Pour ces auteurs, l'effet d'anode est donc dû à la non-mouillabilité de l'anode par le bain. A ce propos, on peut répéter l'objection faite à propos de la concentration du bain en alumine : tout ce que l'on peut dire, c'est que l'anode n'est pas mouillée par l'électrolyte quand l'effet d'anode apparaît. Mais il est très difficile de savoir si cette non-mouillabilité de l'anode est une cause ou une conséquence de l'effet d'anode.

III - Raisons d'apparition de l'effet d'anode en général

A.I. BELIAEV (3) (4), a fait à toutes ces recherches de "causes" de l'effet d'anode une objection plus fondamentale : l'effet d'anode se produit également au cours de l'électrolyse du fluorure de sodium, et de chlorures tels que le chlorure de sodium ou le chlorure de plomb, $\text{Cl}_2 \text{ Pb}$. Il faut ajouter que l'effet d'anode n'apparaît pas uniquement sur des électrodes en carbone mais également sur des électrodes en ferrite de fer ou d'étain. Il y a donc une raison beaucoup plus générale de l'effet d'anode. Pour BELIAEV, cette cause est la non-mouillabilité de l'anode par l'électrolyte. Par contre, pour L.N. ANTIPIN et H.G. IJURIN (12), la non-mouillabilité n'est qu'une conséquence et non une cause de l'effet d'anode.: en effet, dans l'électrolyse du bifluorure de potassium, KFHF , décrite par W. FREDENHAGEN et S. KREFT (27), l'anode en platine n'est pas mouillée par l'électrolyte et pourtant il n'y a pas d'effet d'anode. Pour ANTIPIN et TJURIN la raison générale de l'effet d'anode est la formation d'une "pellicule isolante" sans qu'ils spécifient si cette couche est solide, liquide ou gazeuse (ainsi qu'on l'a déjà dit plus haut).

IV - Conclusion

Nous avons essayé de donner un aperçu aussi concis et aussi précis que possible de la question de l'effet d'anode. On a pu voir que cette question est assez délicate et encore très mal connue malgré tous les travaux auxquels elle



a donné lieu.

Nous ajouterons cependant quelques observations. Il est remarquable de constater qu'en 1900, A. MINET (28) appelle ce phénomène non pas "effet d'anode" mais "caléfaction". Cette seule dénomination indique la présence sur l'anode d'une couche gazeuse isolante. Il faut également signaler que MINET considère ce phénomène de caléfaction comme un phénomène très général, valable pour tous les électrolytes, aqueux ou non, valable aussi pour toutes les électrodes pourvu que celles-ci soient le siège d'un dégagement gazeux et que la densité de courant soit suffisante. Pour B.F. MARKOV (11) ce phénomène serait particulier aux sels fondus.

Enfin, même en ce qui concerne les solutions cryolithiques d'alumine, l'effet d'anode peut se manifester de diverses façons. A.I. BELIAEV (3) (4) décrit en plus de l'effet d'anode ordinaire qu'on peut faire cesser dans les cuves industrielles en ajoutant de l'alumine au bain, un autre effet d'anode qu'il qualifie d'"inextinguible". Cet effet d'anode inextinguible peut durer quelques heures et ne s'arrête pas tout de suite quand on ajoute de l'alumine au bain comme on le fait d'habitude. BELIAEV (29) montre que cet "effet d'anode inextinguible" se produit dans des bains dans lesquels on trouve une sorte d'alumine non dissoute qui reste en suspension et qui constitue également un dépôt au fond de la cuve d'électrolyse.



TROISIEME PARTIE

ETUDE QUALITATIVE ET MISE AU POINT
D'UNE METHODE EXPERIMENTALE



Les premières expériences que nous avons faites ont eu pour but une étude qualitative préliminaire de l'effet d'anode, susceptible de nous mener à une méthode expérimentale originale donc à des résultats nouveaux. Une fois trouvée, cette méthode, nous l'avons appliquée d'abord à l'étude des bains cryolithe alumine pour nous rattacher à la notion plus connue de "densité de courant anodique critique", puis nous avons entrepris l'étude de bains "acides" cryolithe - fluorure d'aluminium, de bains "basiques" cryolithe - fluorure de sodium et de bains cryolithe - fluorure de calcium. Nous avons aussi appliqué notre méthode d'étude de l'effet d'anode à la détermination de l'influence de facteurs physiques tels que température, densité anodique de courant, densité cathodique de courant. Enfin nous avons complété ce travail par une étude aux rayons X des couches isolantes formées sur le graphite par effet d'anode.

I - Etude qualitative.

Nous avons vu dans la 2ème partie comment de la notion de "pellicule gazeuse isolante" on était passé à celle de non-mouillage de l'anode puis à la notion de pellicule adsorbée par le graphite. C'est P. MERGAULT (19) (20) (5), qui a mis en évidence cette couche adsorbée par le graphite, par les rayons X et par une autre expérience. Cette expérience est la suivante : on prend un creuset ayant servi d'anode dans une électrolyse où s'est produit l'effet d'anode, on le laisse refroidir, on le débarrasse de son bain, et on le net-



toie soigneusement à la paille de bois; on le recharge avec un nouveau mélange cryolithe et alumine neuves, on reporte au four jusqu'à fusion. On dispose de nouveau une cathode neuve dans le bain, et on remet l'électrolyse en marche, le creuset servant toujours d'anode : le courant et la tension aux bornes de la cellule sont normaux pendant une ou deux secondes puis ils reprennent la valeur qu'ils avaient pendant l'effet d'anode. Il semble que, de cette expérience, on puisse tirer les conclusions suivantes :

1°) la couche adsorbée est stable en présence de bains de cryolithe ou de cryolithe - alumine, de la température ordinaire à 1050° C au moins (en effet, on monte à cette température pour que le bain soit bien fondu avant de revenir à 1020° C).

2°) la couche adsorbée ne peut pas être gazeuse, pas plus à la température ordinaire qu'à haute température : en effet, cette couche est solide à la température ordinaire, et les changements d'état qu'elle subit au refroidissement et au réchauffement du creuset devraient suffire à produire une désorption de cette couche. Il s'agit donc d'un "enduit isolant" produit à la surface du graphite pendant l'effet d'anode.

MERGAULT expliqua la formation de cette pellicule isolante, brillante, stable à froid, non encore signalée dans la littérature, par le fait que la tension qu'il employait n'était que de 12 volts. Mais, en alimentant la cellule d'électrolyse avec le courant continu 110 volts du secteur



par l'intermédiaire d'un rhéostat monté en potentiomètre comme il a été dit dans la lère partie, la couche obtenue sur le graphite par effet d'anode est tout aussi brillante et homogène. Il semble donc que la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse n'ait pas d'influence sur la couche obtenue sur le graphite par effet d'anode.

Nous avons conservé les conditions expérimentales décrites par MERGAULT : le creuset en graphite sert d'anode, la cathode en graphitâ également est disposée au centre du creuset (voir fig. 1 et 2). Supposons alors qu'à partir d'un bain de cryolithe pure, on ait provoqué l'effet d'anode sur le creuset et que cet effet d'anode ait duré une heure. On retire la cathode centrale toujours sous tension, puis on retire le creuset du four pour le laisser refroidir à l'air libre. Quand le creuset est froid, on démoule le bain et on constate que le graphite du creuset anode est devenu brillant. On voit aussi que cette couche brillante est recouverte d'une couche grisâtre et grenue : ce sont des grains de I/IO m/m environ dans leur plus grande dimension qui se détachent facilement en général de la couche brillante. Le nettoyage du creuset avec de la paille de bois puis du chiffon montre que la couche superficielle est très brillante et ne tache pas la peau lorsqu'on la touche. L'"enduit isolant" qui recouvre le graphite qui a été soumis à l'effet d'anode n'avait pu être mis en évidence par diffraction des rayons X par MERGAULT (5) que grâce au dispositif de BRINDLEY (14) employé par RAVAILLE (30), parce que cet "enduit" avait une

trop faible épaisseur. Nous avons donc cherché à obtenir des couches plus épaisses, plus brillantes, plus homogènes en augmentant la durée de l'effet d'anode. Ainsi dès que l'effet d'anode se manifeste dans un bain, on le laisse se poursuivre pendant un certain temps. On constate alors que la couche adsorbée par le graphite est d'autant plus épaisse, brillante et homogène que l'effet d'anode dure plus longtemps : cela est vrai jusqu'à une heure d'effet d'anode. Mais si on laisse l'effet d'anode se poursuivre pendant deux heures, la surface du graphite traité apparaît bosselée, comme s'il y avait des zones préférentielles d'attaque par les produits anodiques de l'électrolyse. On peut dire que c'est en laissant l'effet d'anode se poursuivre pendant environ une heure que la couche adsorbée atteint son maximum d'épaisseur et d'homogénéité.

Nous venons de voir successivement, dans le cadre de l'étude qualitative préliminaire, l'influence de la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse puis de la durée de l'effet d'anode. Nous étudierons maintenant d'autres facteurs.

Influence de la composition du bain - En règle générale, la couche adsorbée sur le fond du creuset-anode apparaît plus régulière et plus homogène que la couche adsorbée sur la paroi verticale du creuset. On remarque également que sur cette paroi verticale, la couche adsorbée est de moins en moins homogène lorsqu'on s'approche de la surface du bain. Les couches de meilleure qualité ont été obtenues



à partir des bains cryolithe-fluorure d'aluminium, les autres bains étudiés étant : cryolithe - fluorure de sodium, cryolithe - fluorure de calcium, cryolithe - alumine et cryolithe pure.

Influence de la température - La couche adsorbée par le graphite est plus homogène si la température du bain est plus basse pendant que se poursuit l'effet d'anode, d'où l'intérêt d'opérer aussi près que possible du point de fusion du bain pour obtenir une couche adsorbée de meilleure qualité. Ceci pose d'ailleurs des problèmes technologiques : on a vu que la puissance dépensée pendant l'effet d'anode augmente considérablement; la chaleur dégagée au niveau de l'anode augmente considérablement sa température. Ainsi dans certaines conditions, la température du bain continue à monter, elle dépasse facilement 1100°C en quelques instants, l'alimentation du four étant coupée, rien que par la puissance consommée pendant l'effet d'anode.

Influence de l'intensité du courant d'électrolyse.
Parmi les intensités de courant d'électrolyse que nous avons essayées (de 3 à 15 A) il semble que les intensités de 8 à 10 A soient optimales pour l'homogénéité de la couche. L'effet d'anode apparaît plus tôt si, au lieu de faire passer tout de suite 10 A dans le bain, on fait d'abord passer 4 à 5 A pendant 5 à 10 minutes. Citons 2 exemples numériques à 1020°C .

1ère expérience. On a 10 A sous 4 V et l'effet d'anode apparaît après 24 mn, le régime passant alors à 7,5 A sous 24 V.

Après une heure d'effet d'anode, on a 6,3 A sous 39 V.

2ème expérience. On met d'abord 4 A sous 1,75 volt pendant 10 minutes, et on passe alors à 10 A sous 2,35 volts.

L'effet d'anode apparaît alors 22 minutes après le début de l'électrolyse, le régime passant alors à 7,4 A sous 30 V, puis à 6,6 A sous 38 V après une heure d'effet d'anode.

On peut essayer d'expliquer le meilleur résultat obtenu dans la deuxième expérience par l'adhérence plus grande du dépôt d'aluminium, gênant la dispersion des brouillards métalliques dans le bain. P. MERGAULT avait remarqué que les dépôts cathodiques obtenus à partir des solutions cryolithiques d'alumine étaient de deux sortes; les uns adhèrent fortement à la cathode et les autres s'en détachent plus facilement (voir par exemple (5) page 13). Or l'électrolyse préalable à 4 A dans la 2ème expérience donne un dépôt cathodique qui adhère parfaitement au graphite.

Influence de la densité cathodique de courant.

Compte tenu des remarques qui viennent d'être faites, on conçoit que la densité cathodique de courant ait aussi un rôle à jouer. Pour des cathodes de 12,5 m/m de diamètre, le résultat optimum est atteint lorsque la densité cathodique de courant a pour valeur 0,63 A/cm² (pour le régime d'électrolyse à 10 A) ce qui correspond à 0,1 A/cm² sur l'anode.

C'est aussi pour éviter au maximum la dispersion des brouillards métalliques dans le bain que nous retirons toujours la cathode du bain avant de couper le courant d'é-



lectrolyse.

Influence des conditions de refroidissement. On constate que le résultat est meilleur si, immédiatement après avoir retiré la cathode du bain comme il vient d'être dit, on retire le creuset du four pour le laisser se refroidir à l'air libre. Nous avons essayé de refroidir le creuset en atmosphère d'argon, mais cela ne semble avoir aucune influence sur l'épaisseur, ni sur l'homogénéité de la couche adsorbée par le graphite bien que cette couche soit détruite par oxydation à haute température (voir plus loin).

II - Méthode expérimentale

Tous les travaux expérimentaux quantitatifs sur l'effet d'anode dans les sels fondus ont eu pour objet la détermination de la "densité de courant anodique critique" qui peut se définir de la façon suivante : pour un bain donné, dans des conditions données, il existe une valeur bien définie de la densité de courant anodique pour laquelle l'effet d'anode se produit, l'effet d'anode ne se produit pas lorsque la densité anodique de courant n'atteint pas cette valeur. Pour déterminer cette densité critique de courant anodique, on applique aux bornes de la cellule une tension croissante : il suffit alors de noter l'intensité maximum atteinte par le courant au moment où se produit l'effet d'anode pour en déduire la densité de courant anodique critique. Il convient de remarquer cependant que ces expériences sont délicates : la vitesse de variation de la tension aux bornes



de la cellule fait varier la densité critique. Ainsi nous avons pu trouver des densités critiques variant dans des proportions de 1 à 2 suivant que la tension aux bornes varie plus ou moins rapidement. Il convient donc d'opérer avec une vitesse constante pour avoir des résultats reproductibles comme A. VAJNA l'avait fait remarquer (17).

Afin d'éviter l'utilisation de la notion délicate de densité de courant anodique critique, nous avons mis au point une autre méthode, basée sur le fait qu'en électrolyse industrielle, l'intensité du courant traversant le bain reste sensiblement constante jusqu'au moment où apparaît l'effet d'anode. Autrement dit, en électrolysant un bain quelconque donné, à une intensité donnée, et pour une température donnée, l'effet d'anode finit par se produire au bout d'un certain temps. Nous avons ainsi caractérisé chaque bain, pour des conditions expérimentales données, par le "temps nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode" dans ce bain. Nous commencerons donc par décrire le mode opératoire et les conditions expérimentales.

La plupart de nos expériences ont été faites à 1020° C pour rester nettement au-dessus du point de fusion de la cryolithe pure (31). Dans un creuset en graphite neuf (pour chaque expérience on prend un creuset n'ayant jamais servi) on met 180 grammes de cryolithe naturelle du Groënland, qualité A, on porte au four, et quand le bain est pâteux, on introduit l'électrode centrale; quand la température choisie est atteinte, le bain est liquide, et on met l'é-



lectrolyse en marche à l'intensité choisie (de 4 à 10 A). Alors, ou bien on maintient l'intensité constante pendant un certain temps (de 5 à 15 minutes), ou bien on laisse évoluer l'intensité avec le temps, le montage (voir 1ère partie) restant fixe. Le bain n'étant pas pur, le potentiel en début d'électrolyse correspond à des dépôts d'impuretés dont le potentiel de dépôt est plus faible que celui de l'aluminium, soit le fer et peut-être le silicium (34). De toute manière, on peut mesurer le temps nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode dans le bain considéré et selon les conditions expérimentales choisies. On s'aperçoit que ce t.n.e.a. (temps nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode) est fonction de tous les facteurs physiques ainsi que de la composition des bains. A titre d'exemple, nous donnons 2 courbes représentant la variation de l'intensité et de la tension aux bornes de la cellule, en fonction du temps (figures 3 et 4).

III - Essai d'étude critique de la méthode expérimentale choisie

Il nous a semblé essentiel de rattacher en premier cette nouvelle notion de t.n.e.a. à l'ancienne notion de "densité de courant anodique critique", d.c.a.c. A priori, ces deux méthodes de mesure paraissent si différentes qu'elles semblent inconciliables. En effet, lorsqu'on met en route l'électrolyse ci-dessus (voir le mode opératoire), on a une intensité donnée, donc une densité de courant anodique donnée. Il en résulte que l'effet d'anode se produit unique-

160 g. de cryolithe + 20 g. CaF_2

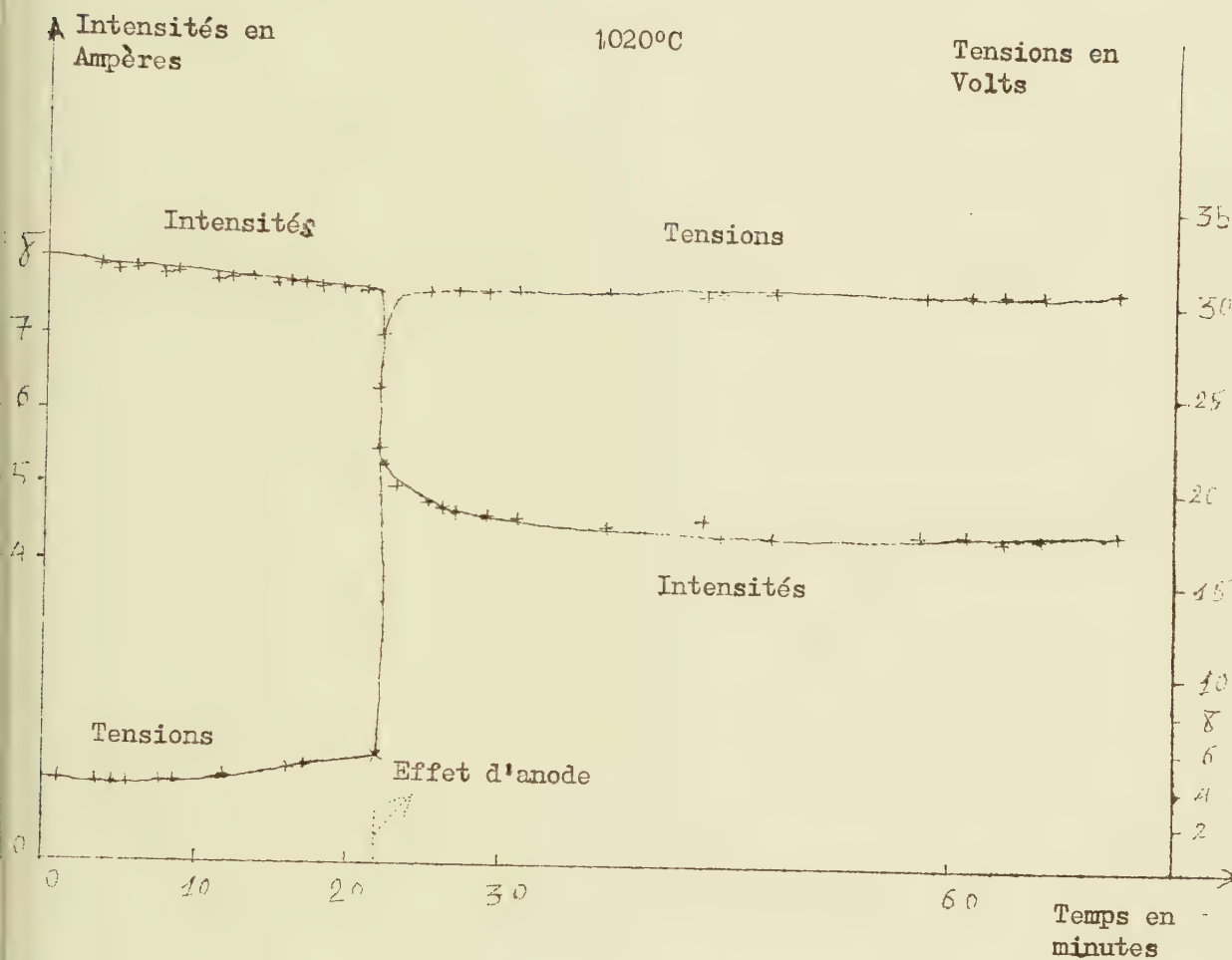
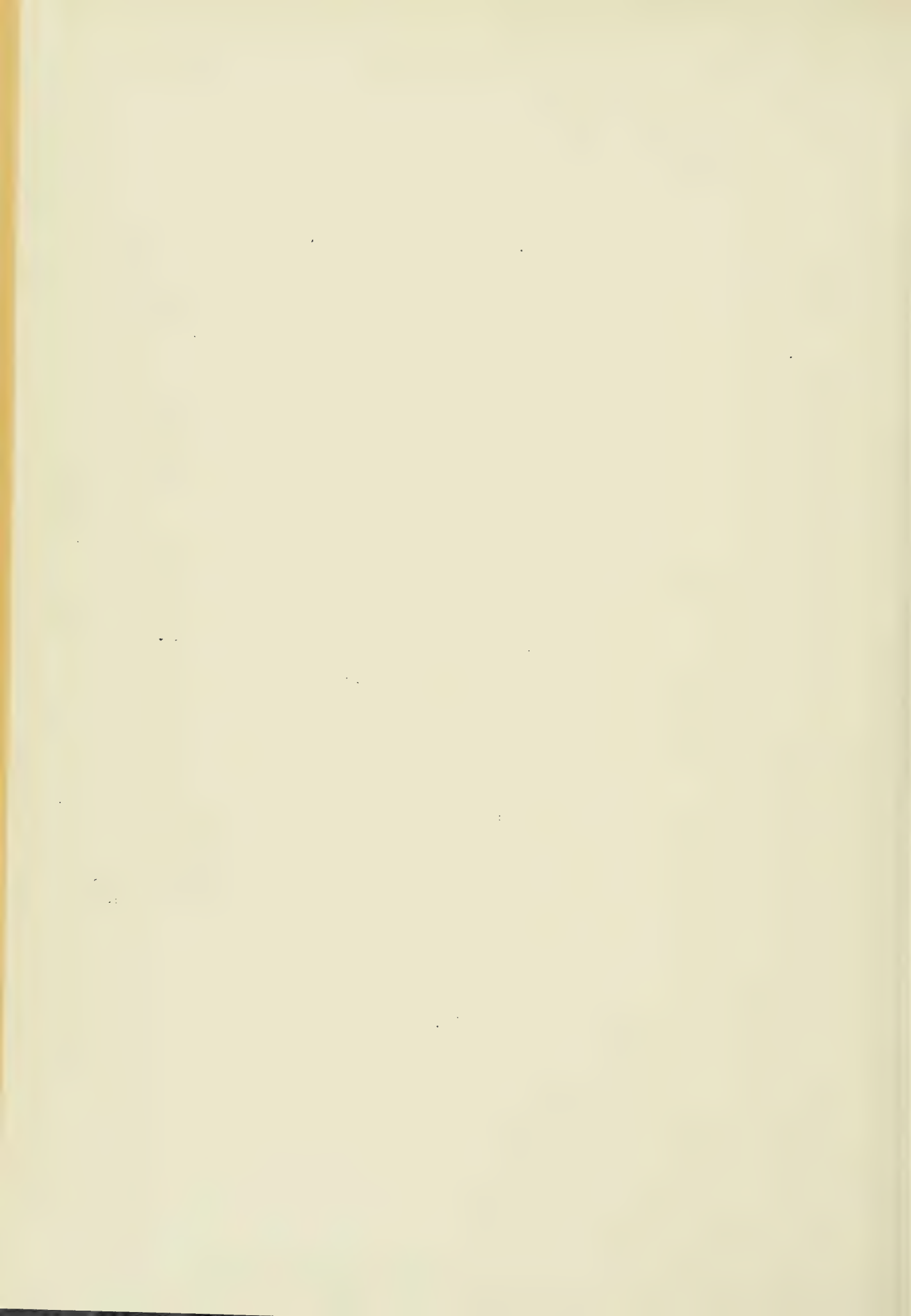


Fig.3



150 g. cryolithe + 30 g. CaF_2

1020°C

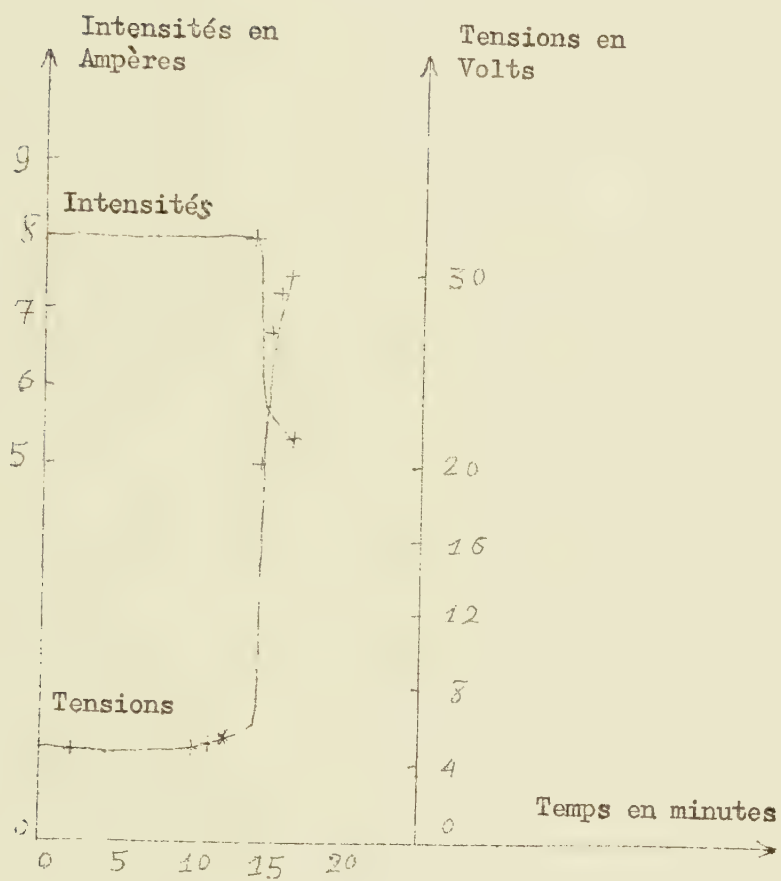
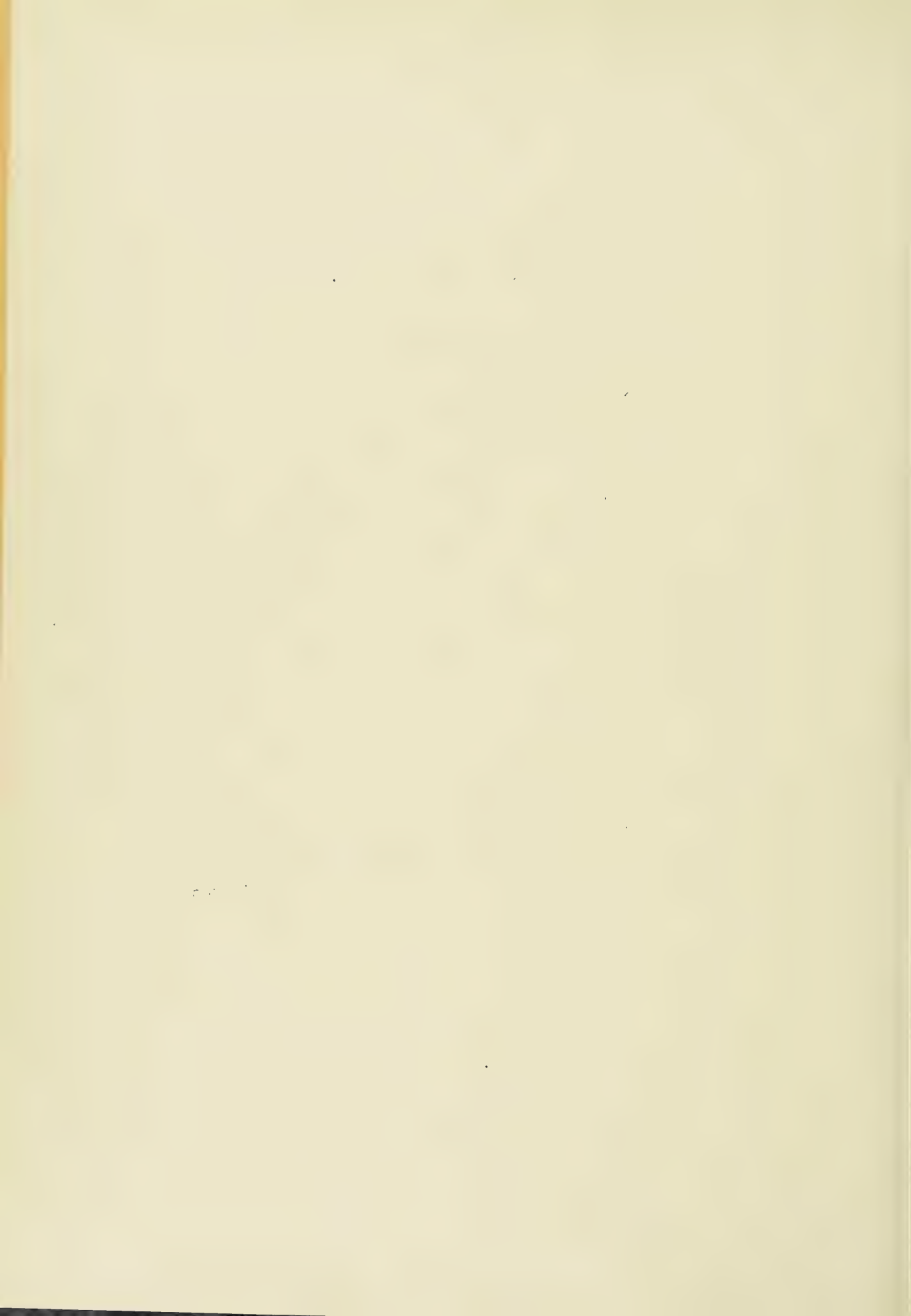
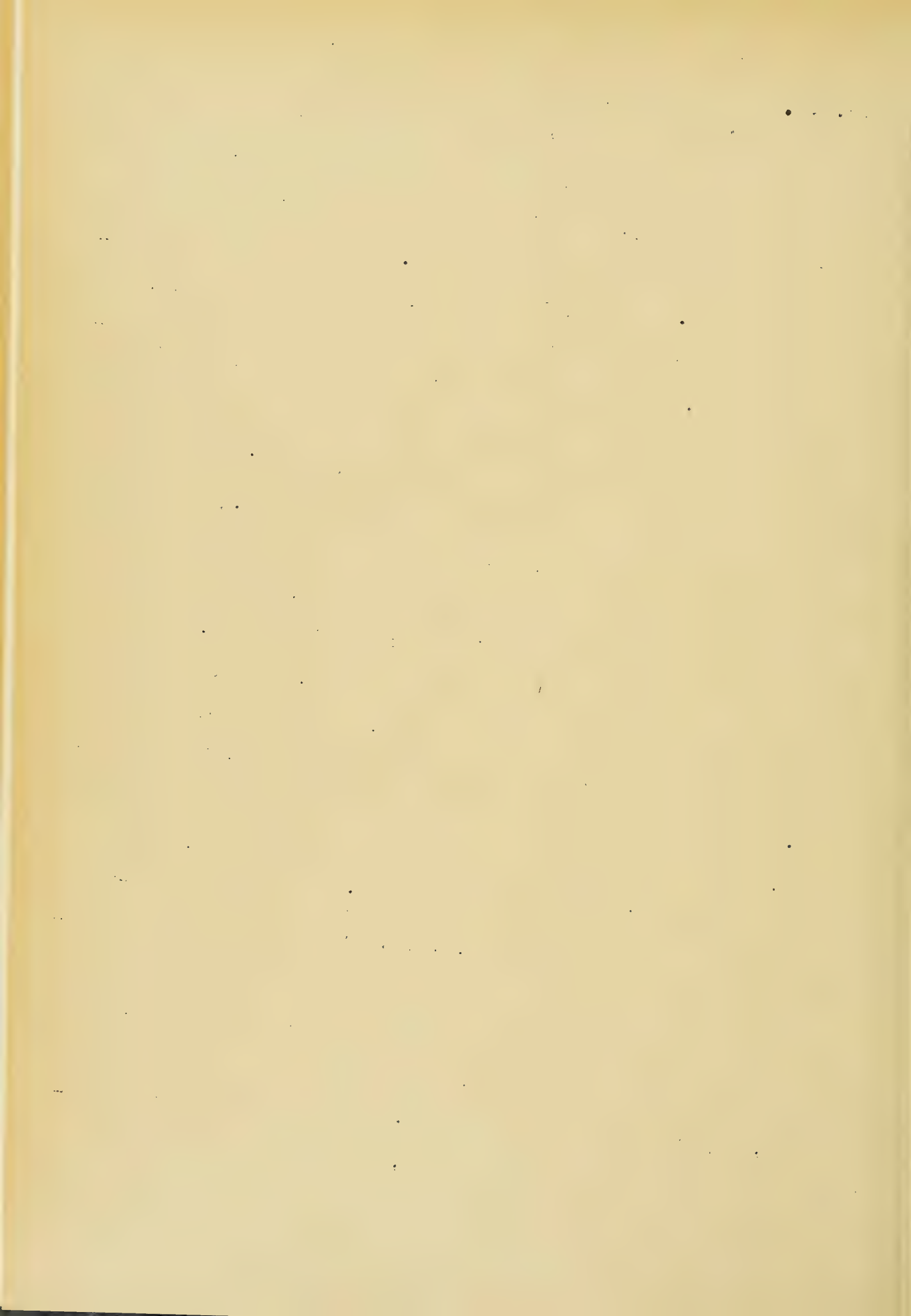


Fig . 4



ment pour cette densité de courant anodique. Si la notion de d.c.a.c., est correcte, sachant par exemple qu'on électrolyse une solution d'alumine dans la cryolithe, on doit pouvoir dire que pour une composition déterminée du bain l'effet d'anode se produira. Tel n'est pas le cas, et il faut bien reconnaître que la notion de d.c.a.c. est une des plus imprécises qui soit. Ainsi A. VAJNA (17); nous donne des d.c.a.c. pour diverses concentrations d'alumine dans la cryolithe fondue à 1000° C. Supposons alors qu'on électrolyse à 1000° C une solution d'alumine à 1 % avec une densité anodique de courant de 1 A/cm² sur anode de graphite, et qu'on maintienne constante l'intensité de courant dans le bain. Il semble d'après les courbes de A. VAJNA (voir figure 5) qu'il faille attendre que la teneur en alumine soit de 0,4 % en poids pour pouvoir avoir l'effet d'anode : or c'est faux. En effet, pour avoir 1 A/cm² sur notre creuset-anode, il faut 100 A dans le bain, et pour électrolyser 1,8 gramme d'Al₂O₃ (dans 180 grammes de cryolithe) il faut 10.000 ampère-minute environ. Il faudrait donc 50 minutes pour provoquer l'effet d'anode. Or avec une solution à 1 % d'alumine, avec 0,1 A/cm² seulement sur l'anode, il faut à 1020° C moins de 450 A-m ! Les courbes qui donnent la d.c.a.c. en fonction de la concentration en alumine ne peuvent pas nous renseigner sur le comportement des bains cryolithe alumine : on trouve 5.000 A-m au lieu de moins de 500, et pour une densité de courant de 0,1 A/cm² au lieu de 1 A/cm² . Cependant ces courbes donnent des renseignements précieux, les seuls dont on disposait



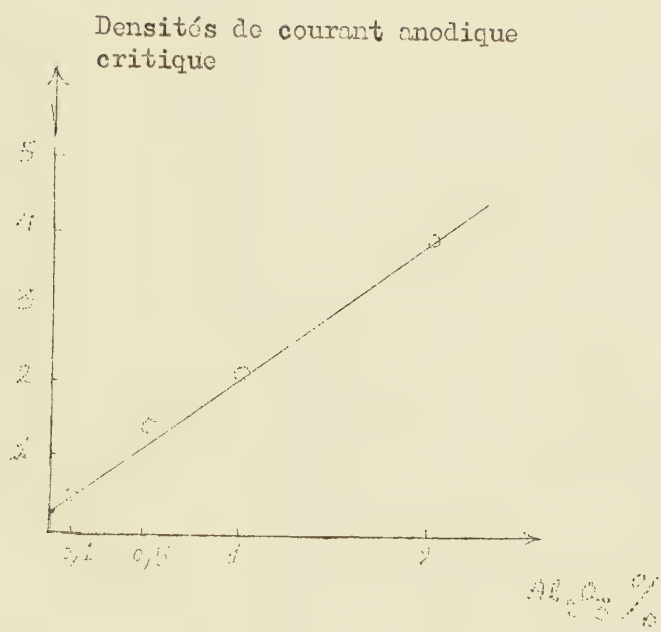
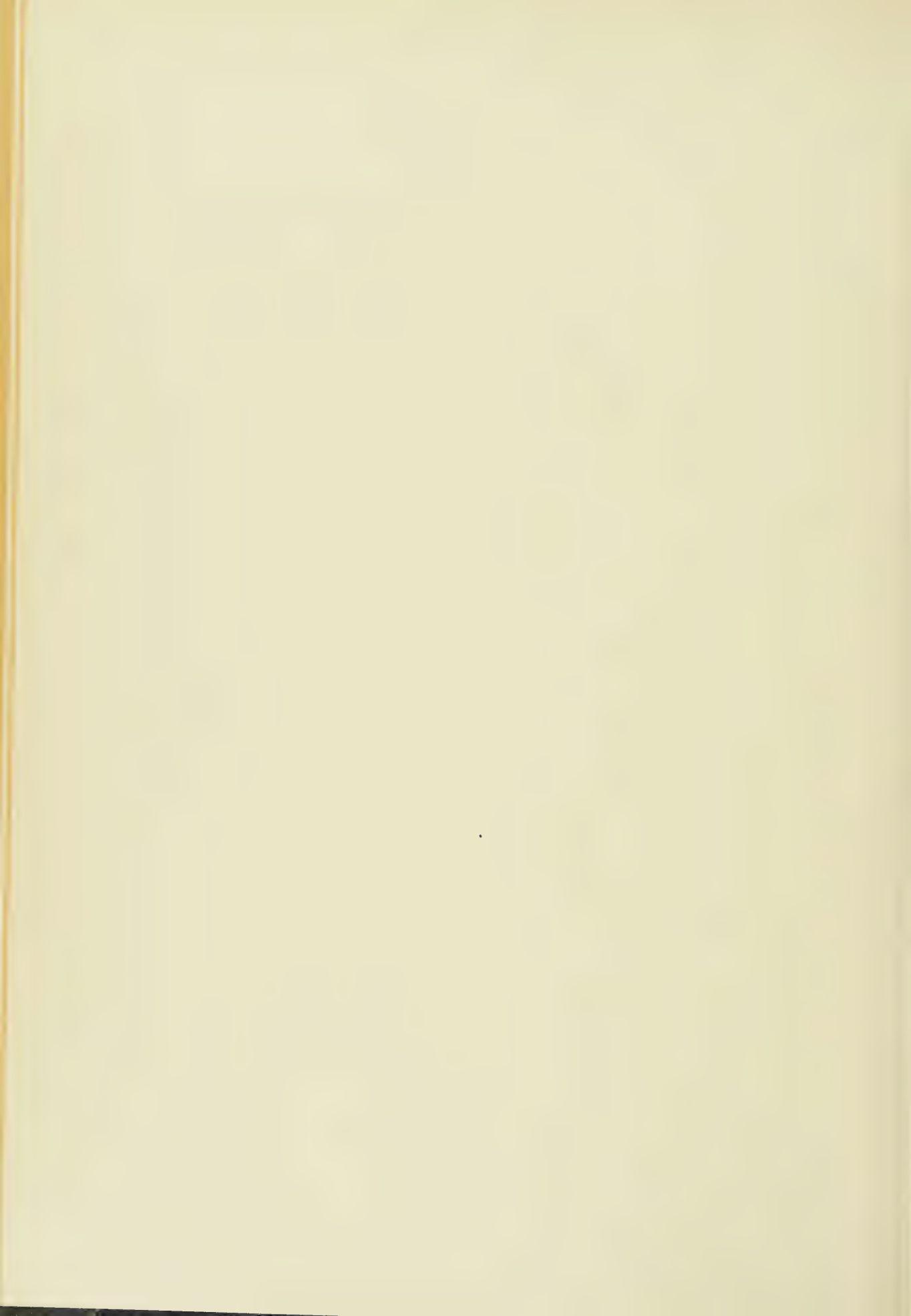
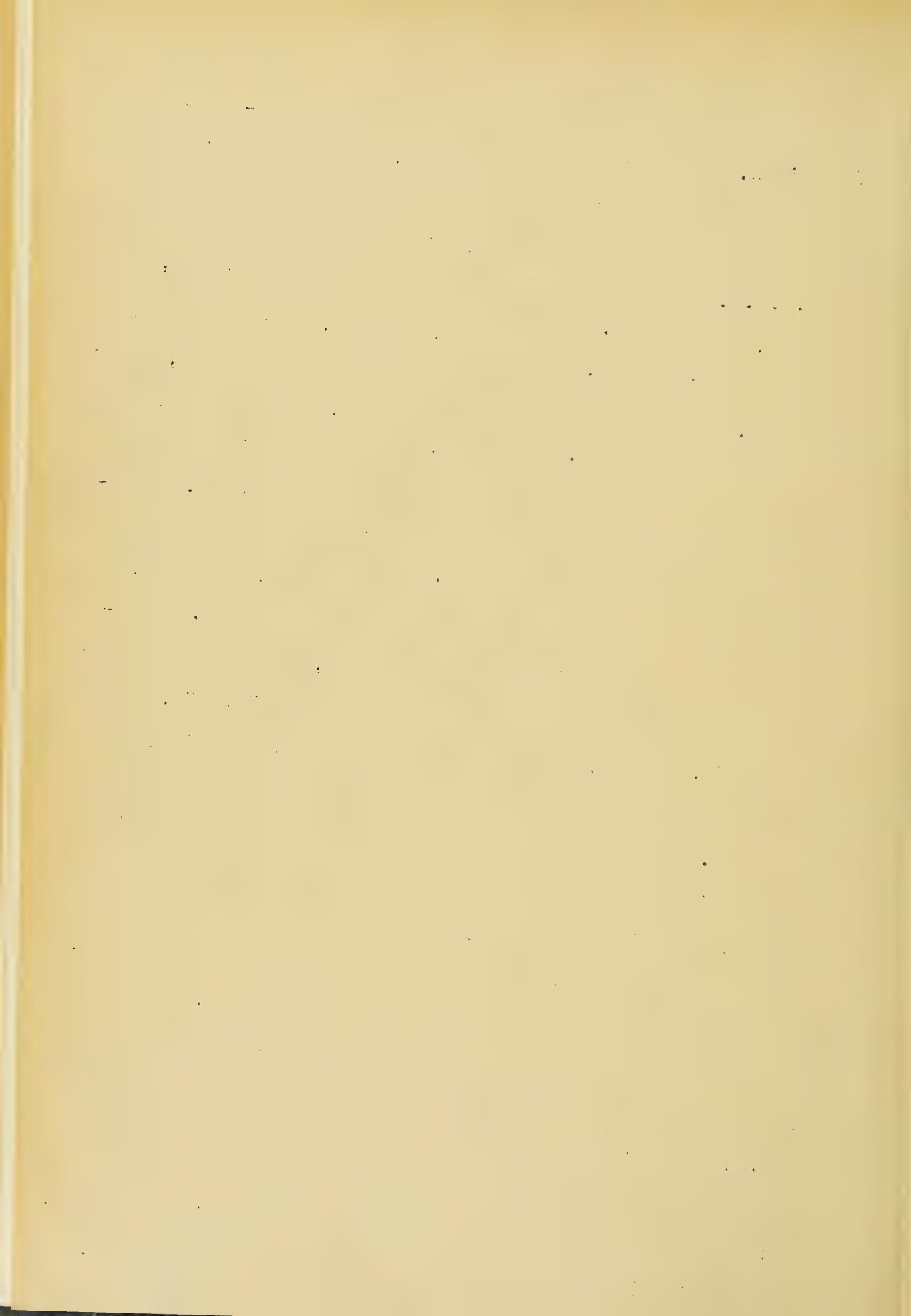


Fig.5



jusqu'ici. Ainsi d'après ces courbes, on sait que l'effet d'anode se produit d'autant moins facilement que la solution est plus concentrée en alumine. D'après les courbes donnant la d.c.a.c. en fonction de la concentration en poids d'oxyde dissous, on sait qu'à concentration égale, on obtient plus facilement l'effet d'anode avec une solution de chaux, ou de magnésie, qu'avec une solution d'alumine, et plus facilement avec cette solution d'alumine qu'avec une solution de silice ou de glucine (voir les courbes page 123 dans (3)). Remarquons en passant que ces courbes auraient dû être tracées en fonction de la molarité de l'oxyde dissous, ou mieux, en fonction de la concentration du bain en oxygène. En effet, d'après ce que l'on sait maintenant, une solution cryolithique de chaux contient des ions $(AlF_6)^{-}$, F^{-} , $(AlF_4)^{-}$, Al^{+++} , Na^{+} , pour la cryolithe, au moins, et des ions Ca^{++} et O^{--} pour la chaux dissoute au moins (6) (5) (35) (38). En admettant en première approximation que l'oxygène de l'oxyde dissous se retrouve complètement sous forme ionique, on voit que pour 0,2 molécule d'oxygène dans 100 grammes de cryolithe, l'effet d'anode se produit plus facilement quand on passe de la silice, à la glucine, puis à la magnésie et à l'alumine et enfin à la chaux. Il est remarquable de constater que les courbes données dans le traité de A.I. BELIAEV (page 123 dans (3)) permettent d'interpréter et de confirmer des résultats obtenus d'une autre manière : ainsi l'aptitude de la silice à retarder l'effet d'anode peut s'expliquer au moyen des résultats obtenus par R.

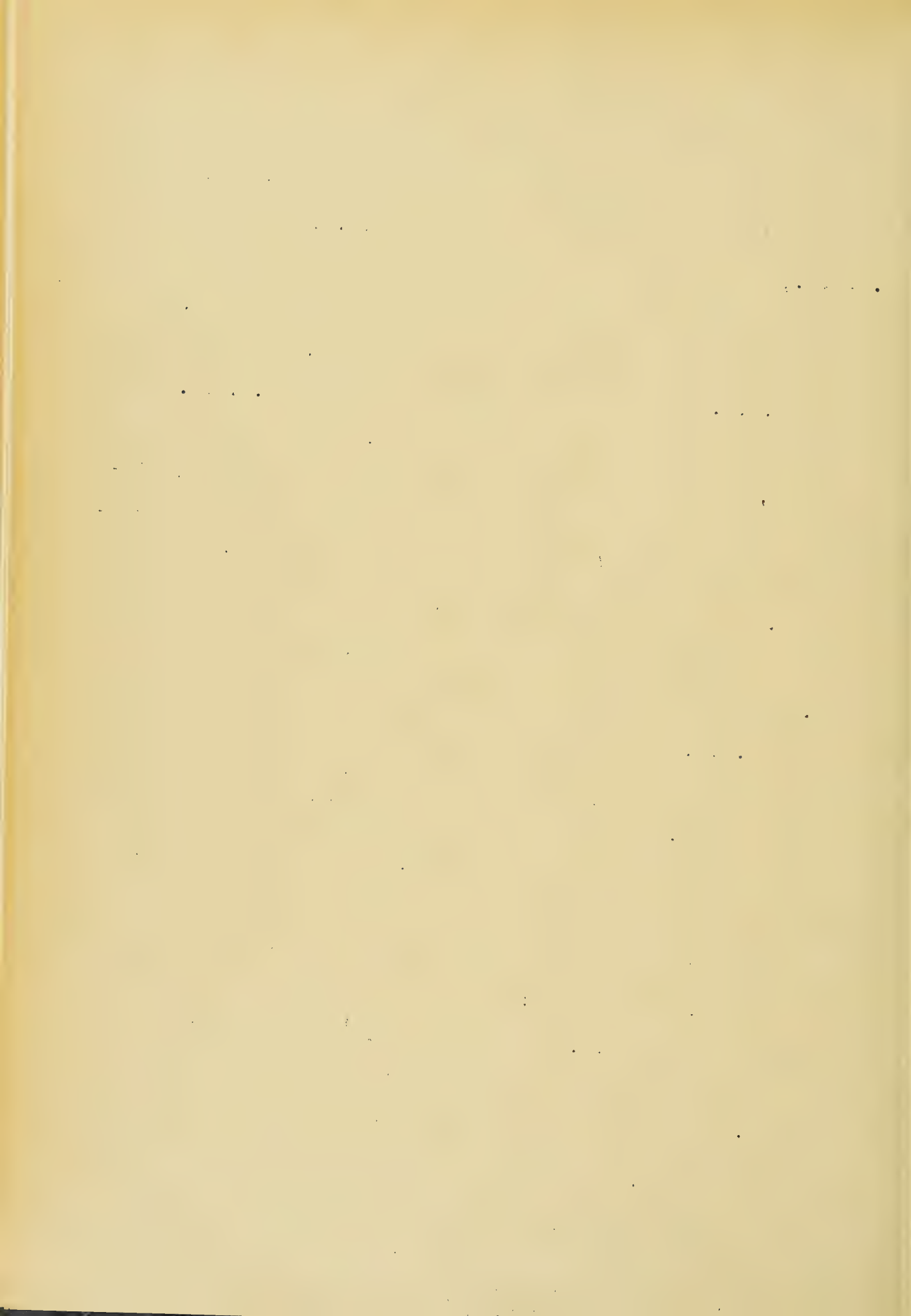


MONNIER et D. BARAKAT (34), et celle de la glucine par les courbes cryoscopiques obtenues par M. ROLIN (6). La position de la chaux s'explique moins bien dans cette classification.

Il résulte de ces considérations que si la d.c.a.c. peut donner des indications sur le comportement des différents bains, elle ne permet guère de conclusions quantitatives. Le t.n.e.a. au contraire doit donner des indications plus sûres. On peut déterminer un t.n.e.a. à 10 % près dans les conditions les plus défavorables, les courbes sont reproductibles, et on peut tirer des conclusions que la d.c.a.c. n'avaient pas permis de soupçonner. Si la méthode du t.n.e.a. offre des avantages par rapport à celle de la d.c.a.c., en revanche elle a ses inconvénients. La d.c.a.c. est une notion simple et bien qu'elle n'ait pas grand'chose à voir avec la réalité, elle s'explique facilement. Le t.n.e.a. est, lui, un peu plus abstrait. Il semble toutefois que l'on puisse faire les hypothèses suivantes. L'"enduit isolant" se forme sur l'anode, d'autant plus facilement que le bain est moins riche en ions O^{--} . Pendant le temps qui s'écoule entre le début de l'électrolyse et la production de l'effet d'anode, l'électrolyse produirait le corps constituant l'enduit isolant : ce corps serait détruit au fur et à mesure de sa formation mais insuffisamment de sorte qu'il y en aurait de plus en plus sur l'anode, jusqu'à avoir une couche complètement isolante, adsorbée sur le graphite. Le régime d'étincelle dans cette couche expliquerait la présence de graphite dans la couche entre bain et enduit (voir page 67).

Pour rattacher la notion de t.n.e.a. à celle de d.c.a.c., nous avons commencé nos expériences par l'étude des solutions cryolithiques d'alumine. Pour chaque solution, on utilise un creuset-anode et une cathode neufs, et on détermine le t.c.e.a. On porte alors sur une courbe le t.n.e.a. en fonction de la concentration en alumine. Dans toutes ces expériences, les conditions expérimentales sont les mêmes. L'électrolyse est mise en route à 8 A puis on laisse évoluer courant et tension aux bornes jusqu'à ce que l'effet d'anode se produise. Le régime d'électrolyse de 8 A correspond à densité de courant de $0,07 \text{ A/cm}^2$ sur l'anode et $0,33 \text{ A/cm}^2$ sur la cathode. On peut aussi tracer une autre courbe qui donne toujours la q.n.e.a. (quantité d'électricité nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode) en fonction de la concentration en alumine. Ces courbes sont reportées sur les figures 6 et 7. Ces courbes sont régulières : ce sont des droites. La précision n'est pas suffisante pour qu'on puisse affirmer qu'il y a un coude pour une concentration de $0,56 \text{ mol. Al}_2\text{O}_3$ (pour 100 mol. cryolithe) : cette concentration correspond à celle indiquée par L.N. ANTIPIN et N.G. TJURIN (12) où on aurait encore dégagement de CF_4 et CO F_2 sur l'anode pendant l'effet d'anode; au delà de cette concentration on n'aurait plus que du C F_4 .

Les courbes obtenues figures 6 et 7 sont semblables, on en conclut qu'un bain cryolithe - alumine donnera plus facilement l'effet d'anode s'il est moins concentré en alumine. En effet, intuitivement, l'augmentation du t.n.e.a. traduit



t.n.e.a. (en minutes)

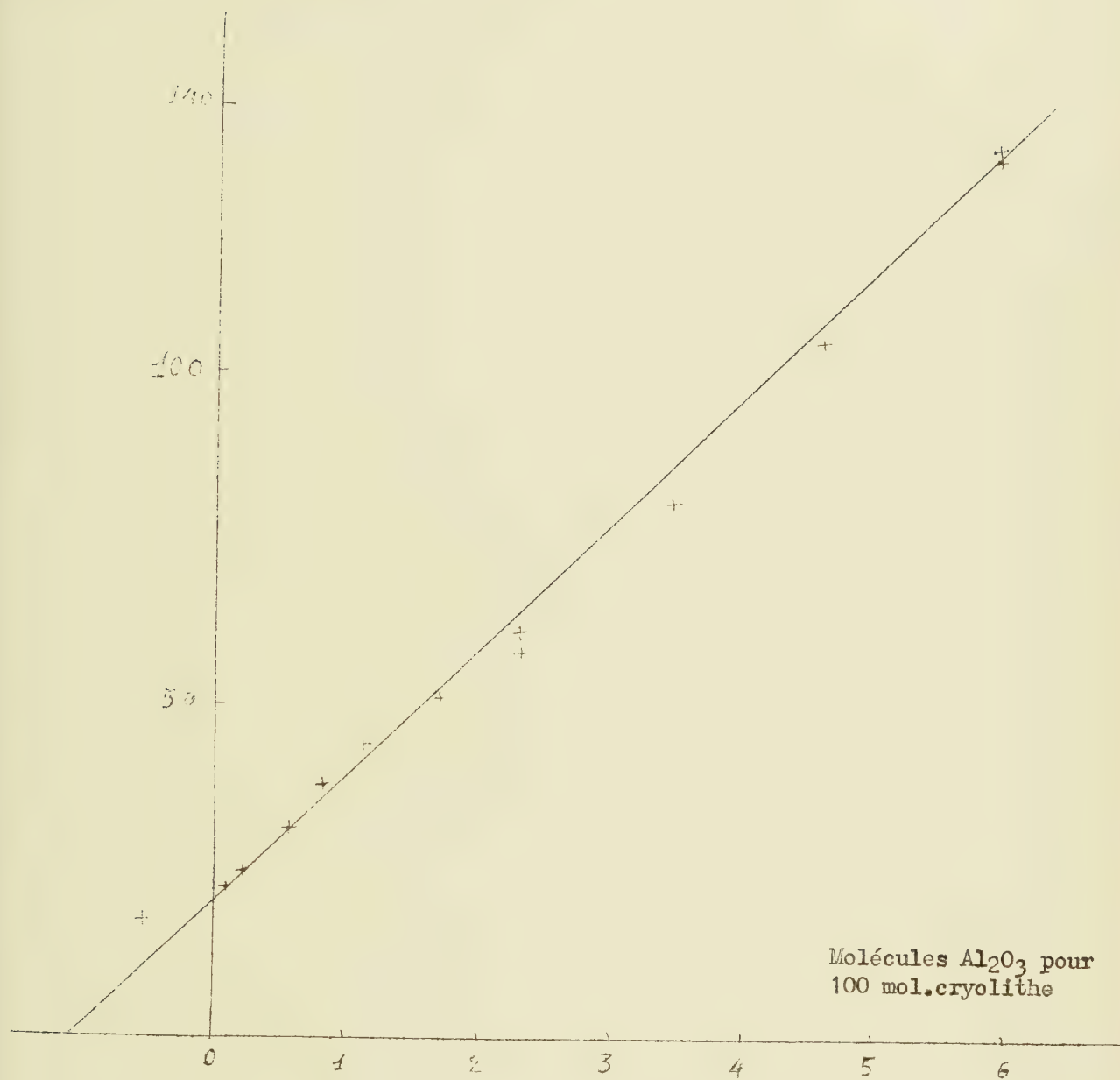


Fig.6

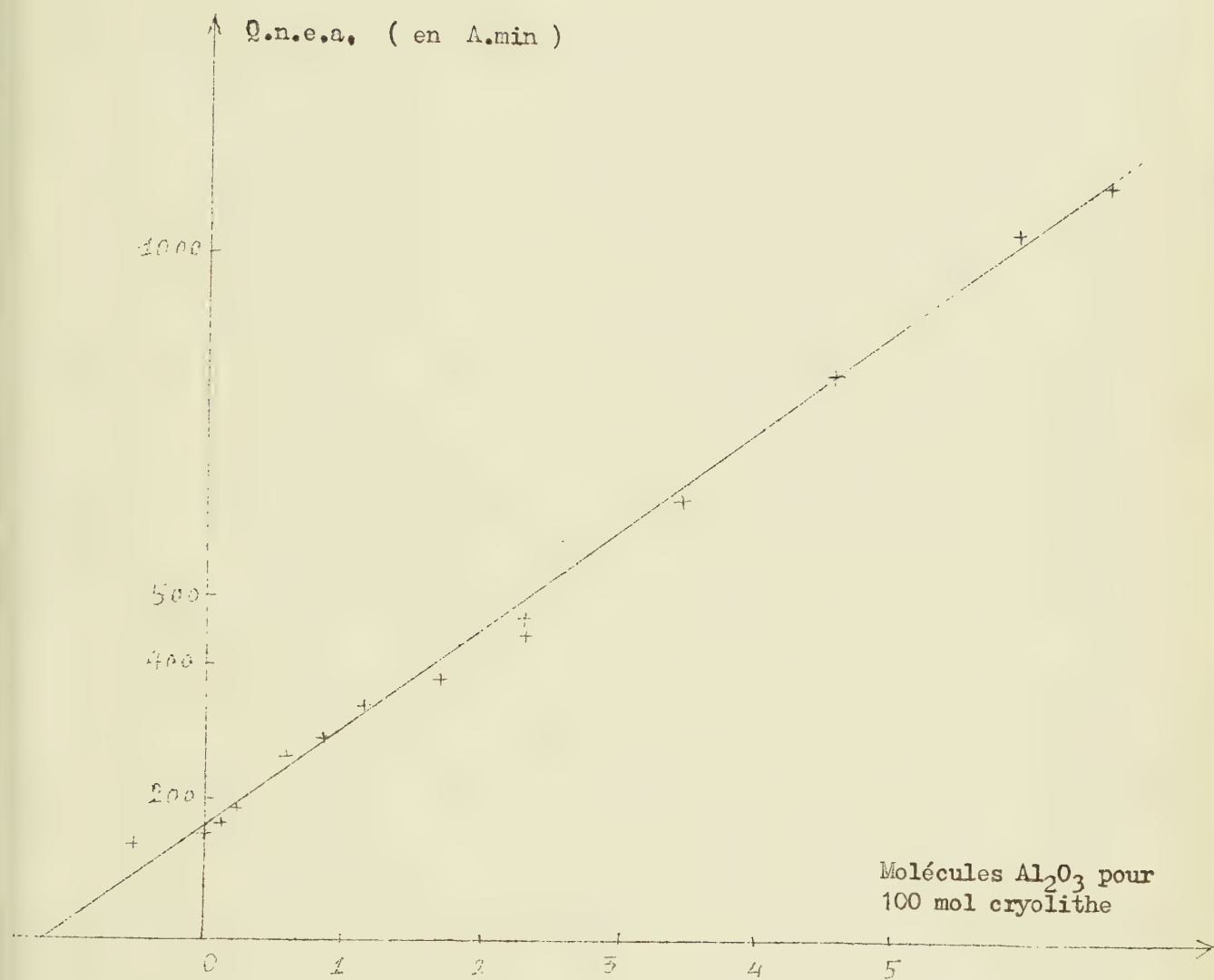
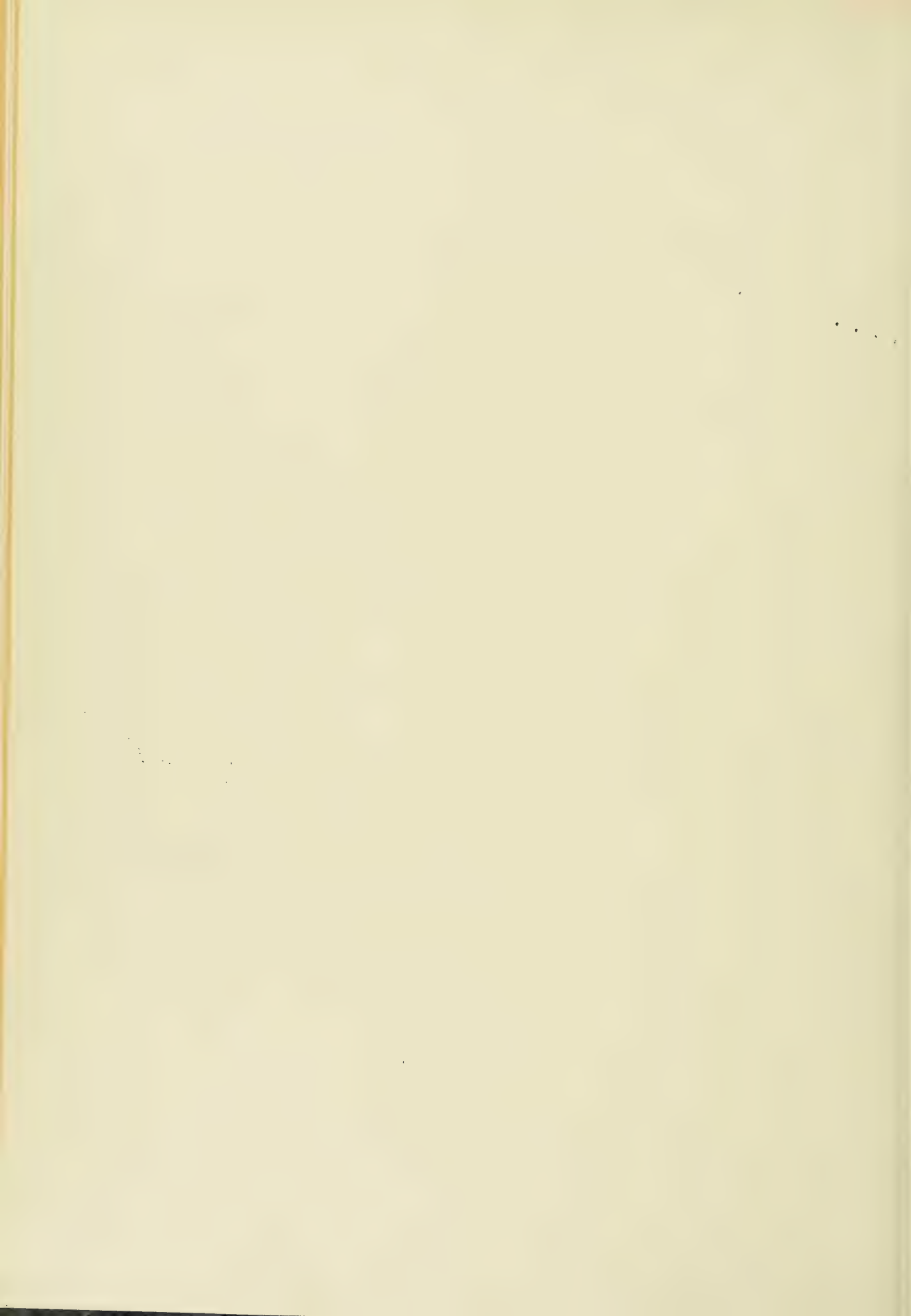


Fig.7



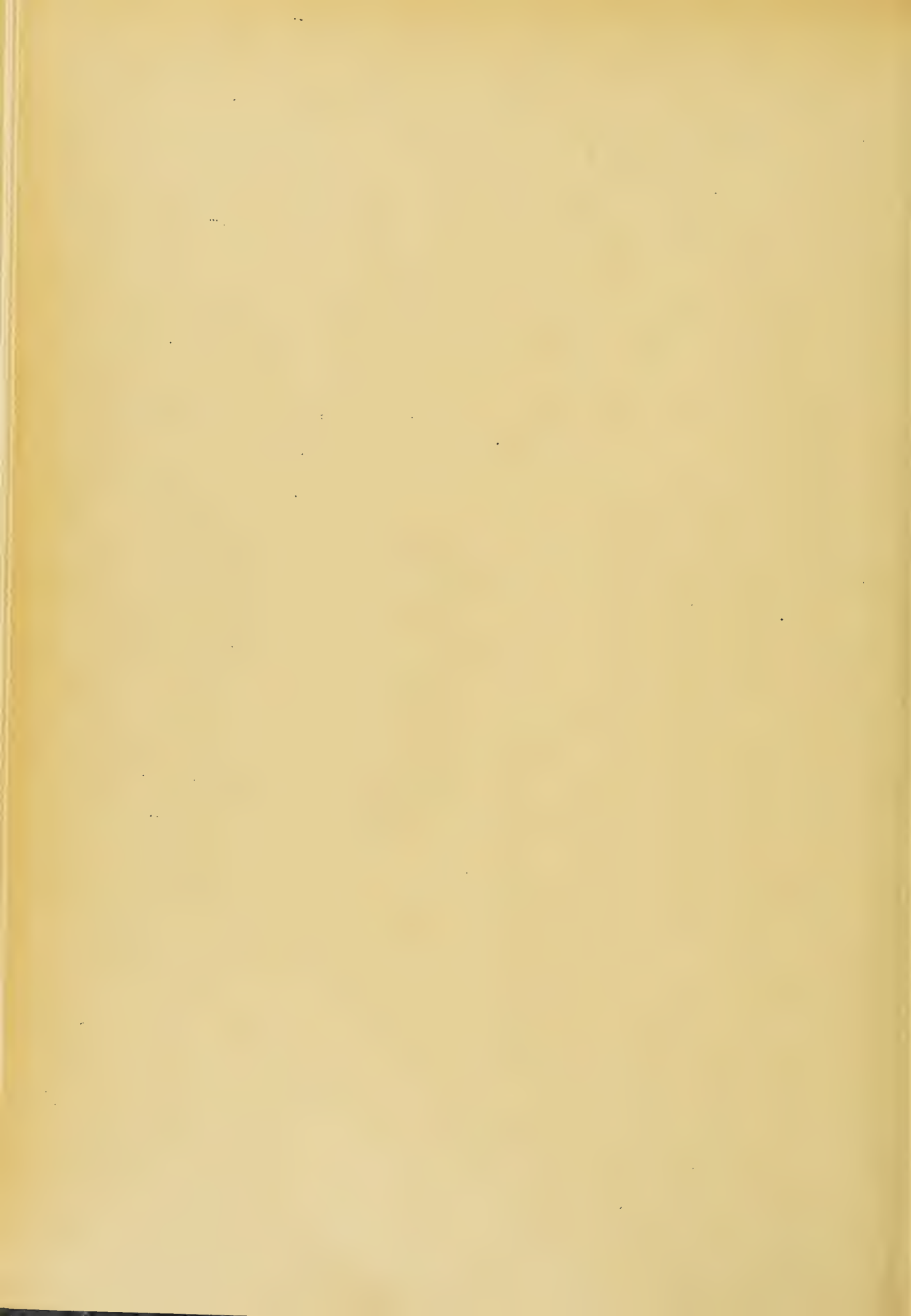
l'aptitude d'un bain à donner moins facilement l'effet d'anode, et c'est bien ce que l'on constate expérimentalement. En somme d.c.a.c. et t.n.e.a. (ou q.n.e.a.) varient dans le même sens. Dans le cas de l'alumine on peut même ajouter que ces variations sont linéaires dans les deux cas (voir figure 5).

On voit que cette courbe n'a été tracée que jusqu'à une concentration de 2,86 % d'alumine en poids, alors que dans les cuves industrielles l'effet d'anode n'apparaît que pour des concentrations de 1 à 2 % d'alumine. Mais les points ont été déterminés avec une densité de courant initiale de 0,07 A/cm² à l'anode et 0,33 A/cm² à la cathode, et pour ces valeurs, on arrive pour 2,86 % d'alumine à un t.n.e.a. de 2 heures et 15 minutes et à une q.n.e.a. de 1040 A.mn. Le dépôt cathodique est de l'aluminium, et si l'on admet un rendement de 100 %, cela correspond à 6,9 grammes d'aluminium, soit à 13 grammes d'alumine. En se reportant à une analyse de cryolithe naturelle de H. GINSBERG et K. RESCH (35), on voit qu'on peut avoir une concentration en oxygène de 0,575 gramme dans 100 grammes de cryolithe, soit ici (bain de 180 grammes) 1,035 grammes d'oxygène, pour lesquels il faudrait 207 A-mn pour avoir une séparation électrochimique complète de cet oxygène et dans le cas où cette séparation serait possible évidemment. On peut aussi essayer de chiffrer l'attaque de la cryolithe par l'air. D'après le travail de P. MERGAULT (36) dans les conditions de ses expériences, on voit que la température de fusion de la cryolithe pure fondue peut s'abaisser de 4° en 3 heures, mais si l'on tient compte du fait que dans



ces expériences, la cryolithe est solide pendant la moitié du temps et que pendant ce temps elle est peu ou pas attaquée, on peut compter un abaissement du point de fusion de 8° en 3 heures soit environ 6° en 2 heures 15 minutes. En admettant que cet abaissement du point de fusion soit dû à une oxydation donnant de l'alumine, les résultats de la cryoscopie (voir (6) page 48) montrent que 6° d'abaissement du point de fusion correspondent à une concentration de 10 grammes d'alumine dans 1000 grammes de solvant, soit ici à 1,8 grammes d'alumine dans les 180 grammes de cryolithe du bain. Il faudrait alors 473 ampères-minutes pour électrolyser ces 1,8 grammes d'alumine. Les 2,86 % (soit 5 grammes) d'alumine ajoutés au bain seront décomposés par 473 ampères minutes. En tout, c'est environ 870 ampères-minutes qui sont nécessaires pour séparer tout l'oxygène du bain. On vient de voir qu'il a fallu 1040 ampères-minutes pour provoquer l'effet d'anode, soit 170 de plus que pour séparer tout l'oxygène. En revanche, on voit que pour la cryolithe pure, il faut 157 ampères-minutes pour provoquer l'effet d'anode, c'est-à-dire 50 ampères-minutes de moins que pour séparer tout l'oxygène présent dans le bain par les impuretés qu'il contient.

Signalons un phénomène particulier aux bains cryolithe-alumine (et aussi aux bains cryolithe - fluorure de sodium). Ainsi au fur et à mesure que la concentration croît, l'effet d'anode apparaît de plus en plus lentement : pour la cryolithe pure, l'effet d'anode apparaît brusquement en un dixième de seconde par exemple; pour une solution à 5,9 molécules



les Al_2O_3 pour 100 molécules de cryolithe, il faut de 30 secondes à une minute.

Les droites des figures 6 et 7 peuvent être prolongées à gauche de l'origine, on voit qu'elles coupent l'axe des abscisses à environ 1 molécule d'alumine. Le bain employé est constitué par une certaine quantité de cryolithe (90 grammes) à laquelle on a ajouté 54 grammes de fluorure de sodium et 36 grammes de fluorure d'aluminium anhydre, ce qui donne donc en tout 180 grammes de cryolithe (dont 90 grammes de cryolithe pure) : ceci revient à diluer à moitié les impuretés de la cryolithe naturelle. D'après les droites des figures 6 et 7, ce point correspond à - 0,5 molécule d'alumine. Les points donnant le t.n.e.a. et la q.n.e.a. ont été reportés sur les figures. On voit qu'ils se situent nettement au dessus des droites, et que par suite t.n.e.a. et q.n.e.a. pour la cryolithe pure sont certainement différents de 0.



QUATRIEME PARTIE

RESULTATS OBTENUS



Nous allons appliquer la méthode que nous avons mise au point à l'étude de divers facteurs physiques et de divers facteurs chimiques sur l'effet d'anode.

I - Influence de divers facteurs physiques sur le t.n.e.a. dans l'électrolyse de la cryolithe pure fondue à 1020° C.

1°) Influence de l'intensité du courant d'électrolyse sur le t.n.e.a. - L'étude des solutions cryolithiques d'alumine qui nous a permis de relier t.n.e.a. et d.c.a.c., a été faite en partant d'une intensité de 8 A au début de l'électrolyse. Nous allons essayer de justifier le choix de cette intensité en étudiant l'influence du courant d'électrolyse total dans le bain sur le t.n.e.a. Nous avons pris garde à maintenir constamment lors de chaque expérience l'anode et la cathode (toujours de mêmes dimensions) dans la même position l'une par rapport à l'autre. Le bain est toujours de la cryolithe naturelle provenant du même sac. La densité cathodique de courant est environ cinq fois plus grande que la densité anodique de courant.

Le tableau I et les courbes (figures 8 et 9) représentent le t.n.e.a., t, et la q.n.e.a., Q, en fonction de l'intensité de courant initiale totale I traversant le bain d'électrolyse. Le tableau I est complété par les valeurs de $\text{Log}_{10} t$, $\text{Log}_{10} I$, et $\text{Log}_{10} Q$. On voit alors sur les figures 10 et 11 que, à 3 % près, on a :

$$\text{Log } t + 2,1 \text{ Log } I = 3,3 \quad (1)$$

où t est en minutes et I en ampères, et d'autre part que :



$$\text{Log } Q + 1,1 \text{ Log } I = 3,5 \quad (2)$$

Ces formules n'ont évidemment de sens que pour nos conditions expérimentales.

Tableau I

=====							
I (A)	t (mn)	Q (A-mn)	Log I	Log I	Log Q	t : Log t + 2,1 Log I	Q : Log Q + 1,1 Log I

I0	I9	I90	I	2,28	1,28	3,38	3,38
9	2I,5	I93	0,954	2,29	1,33	3,33	3,29
8	26	208	0,903	2,32	1,4I	3,31	3,31
7	34	238	0,845	2,38	1,53	3,31	3,15
6	41	258	0,778	2,41	1,63	3,27	3,12
5	73	365	0,699	2,56	1,86	3,33	3,20
4	II6	464	0,602	2,67	2,06	3,32	3,33
=====							

On voit sur les figures I0 et II que l'extrapolation des droites vers les faibles intensités entraîne que t. n.e.a. et q.n.e.a. sont d'autant plus grands que l'intensité est plus faible. Nous n'avons pas exploré le domaine des intensités inférieures à 4 ampères pour les deux raions suivantes :

1 - Déjà à 4 ampères, il faut II6 minutes, soit 464 ampères-minutes, pour provoquer l'effet d'anode. Nous avons vu (page 33) que l'oxygène des impuretés contenues dans la cryolithe correspond à 2I0 ampères-minutes. Par un calcul analogue à celui de la page 34, on trouve qu'en II6 minutes, l'oxydation de la cryolithe donne des ions oxygène dans le bain



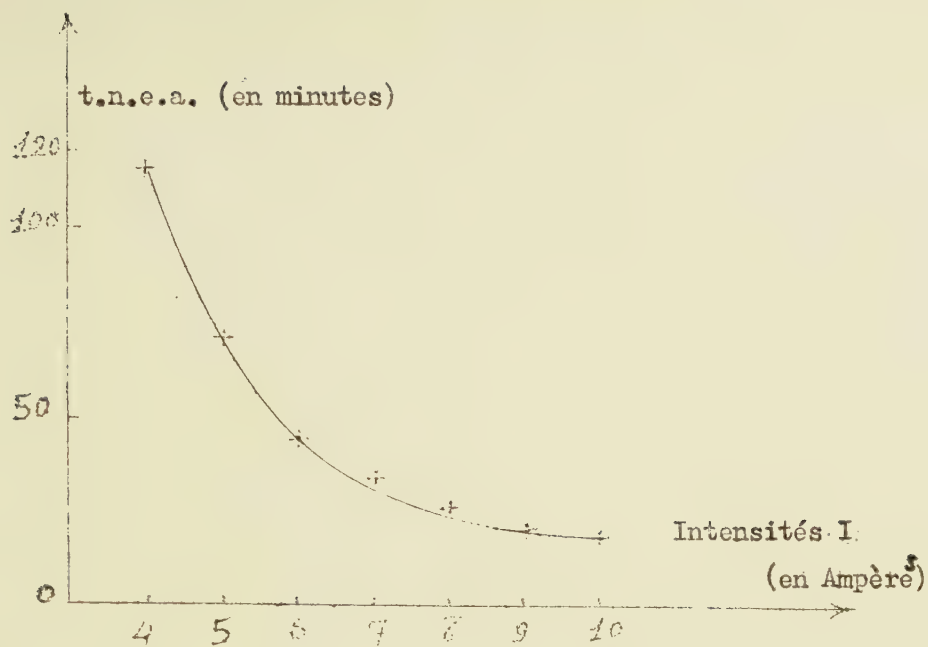


Fig.8

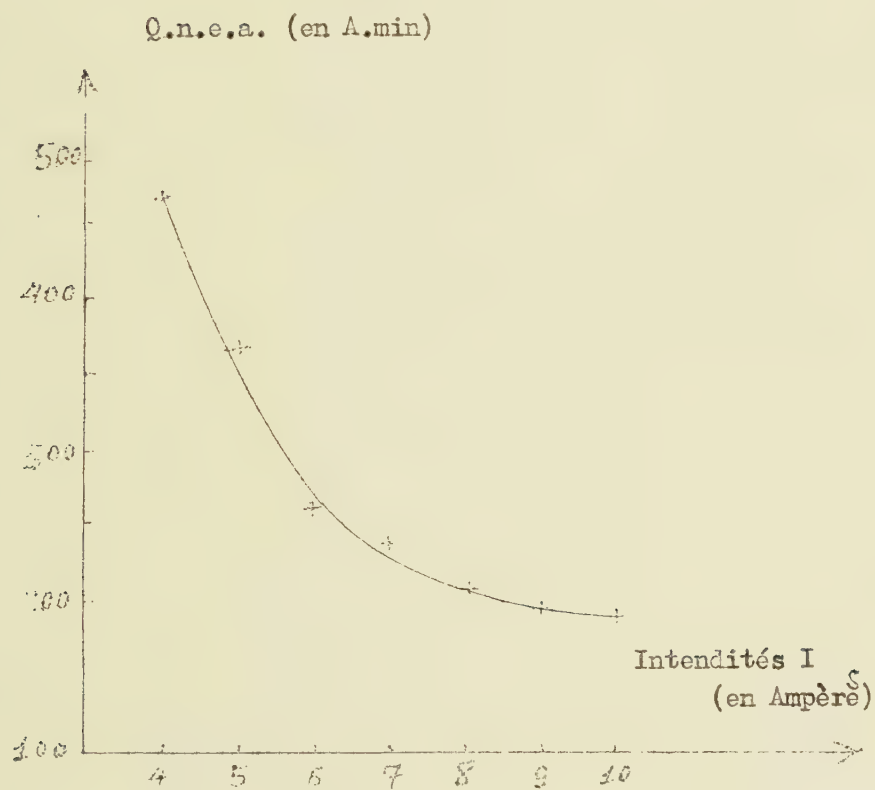
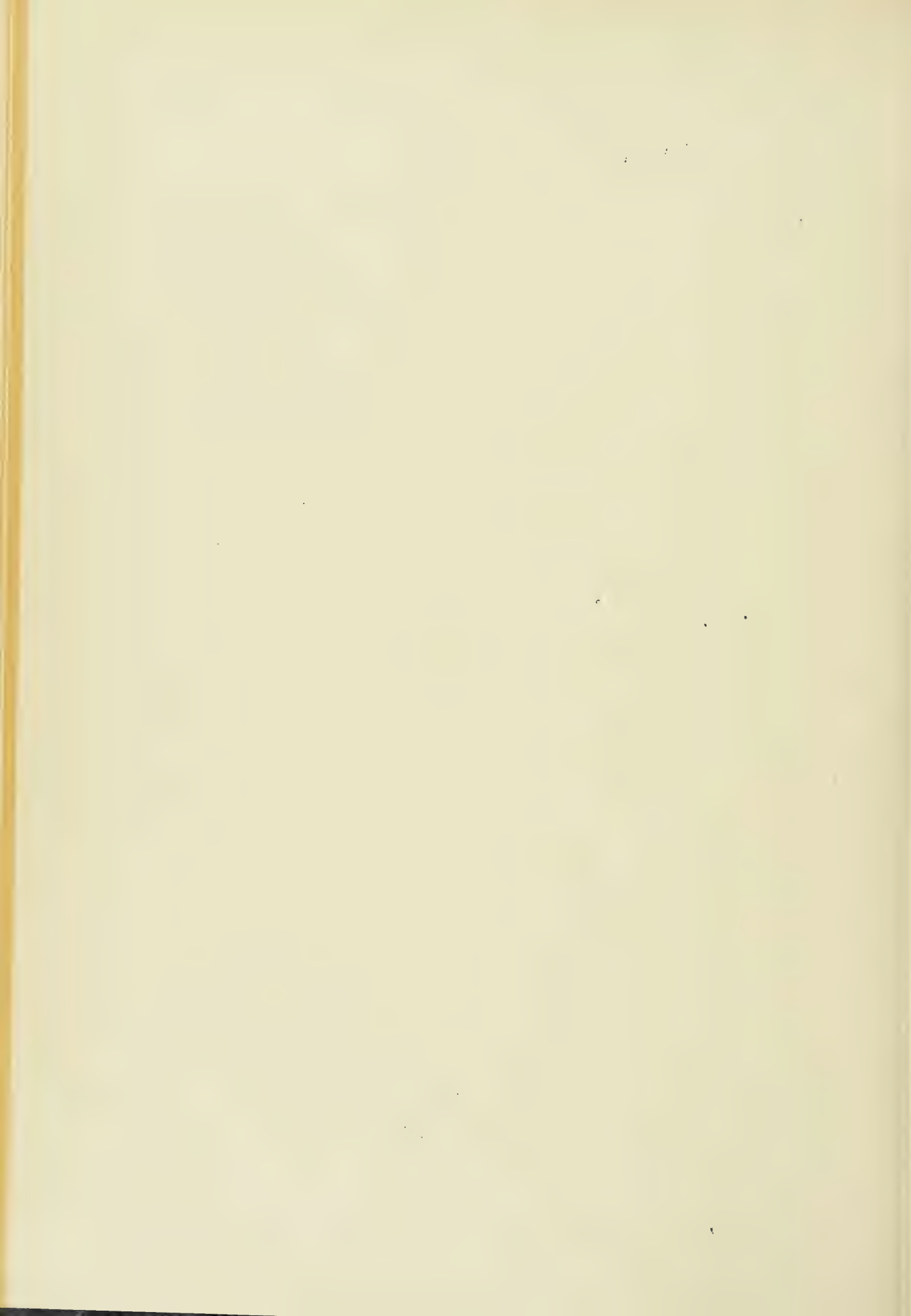


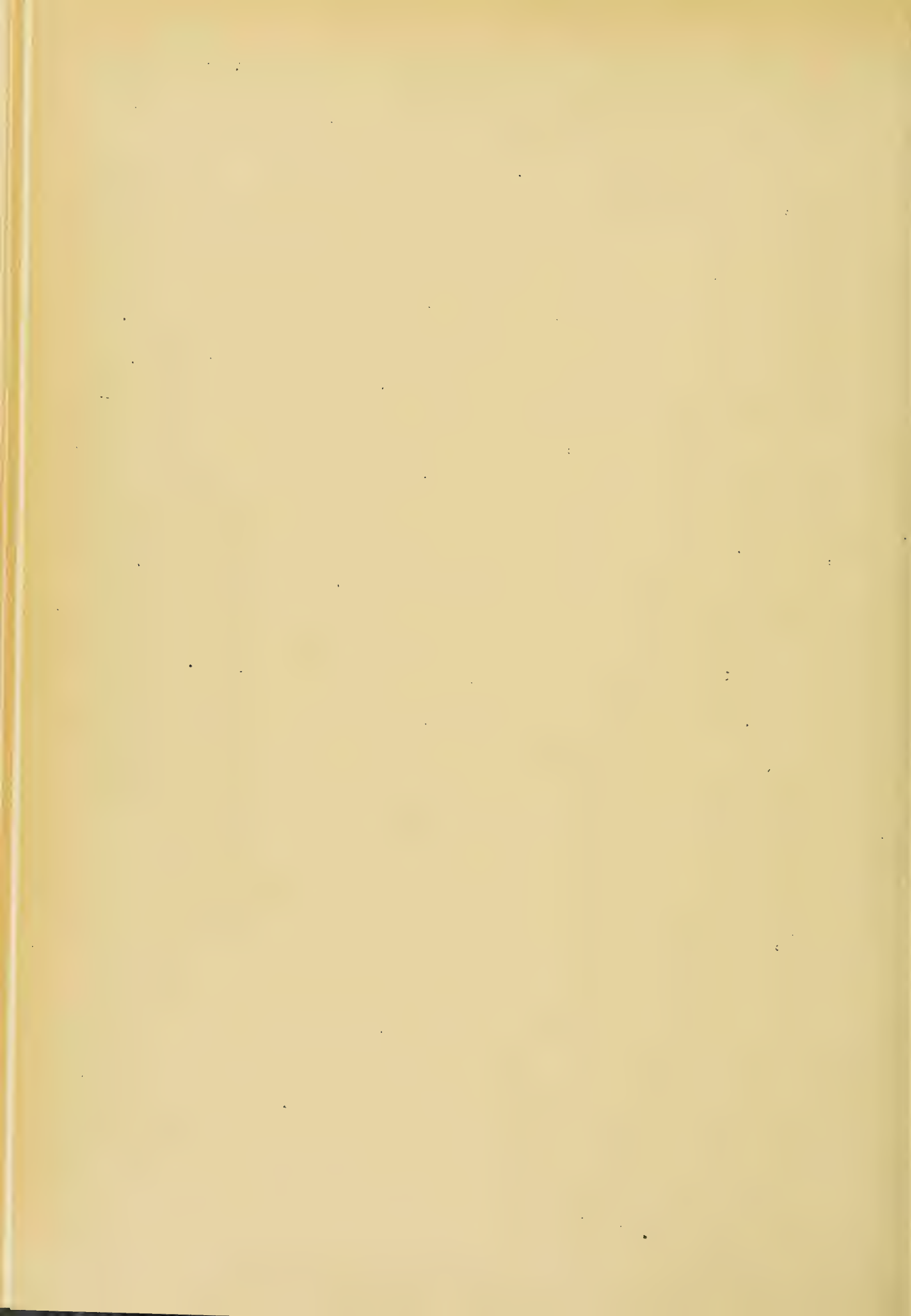
Fig.9



qui pourraient être séparés par 150 ampères-minutes environ. En tout, pour séparer tout l'oxygène, il faudrait 360 ampères minutes alors qu'il a fallu 464 pour provoquer l'effet d'anode

2 - Pour l'intensité de 4 ampères, l'effet d'anode n'apparaît pas aussi nettement. En effet, pour $I = 10$ ampères, au bout de 19 minutes, le courant passe brusquement de 10 à 6,7 ampères et la tension de 5 à 30 volts, avec $I = 4$ ampères, au bout de 116 minutes, le courant passe relativement lentement (quelques secondes) de 4 à 1,7 ampères et la tension de 2,5 à 14,5 volts, puis après quelques instants, tension et intensité oscillent par moment leurs valeurs moyennes tendant à revenir à ce qu'elles étaient avant l'apparition de l'effet d'anode : ainsi 1 heure après l'apparition de l'effet d'anode, on a 3,7 V aux bornes de la cellule pour $I = 3,8$ A. On le voit, les caractéristiques de l'effet d'anode sont de moins en moins nettes lorsque l'intensité devient de plus en plus faible. Enfin les formules (1) et (2) ne sont valables que dans un domaine limité : comme le montrent les figures 10 et 11, pour des intensités supérieures à 9 ampères, le temps t ne décroît plus aussi rapidement que ne le voudraient les formules, et nous venons de voir ce qu'il fallait penser des intensités inférieures à 4 ampères.

Néanmoins les renseignements apportés par ces courbes sont importants. Le fait que le t.n.e.a. augmente quand I diminue paraît normal intuitivement. En revanche le fait que la q.n.e.a. croisse quand I décroît ne peut pas s'expliquer avec ce que l'on en savait jusqu'ici. Des causes supposées de



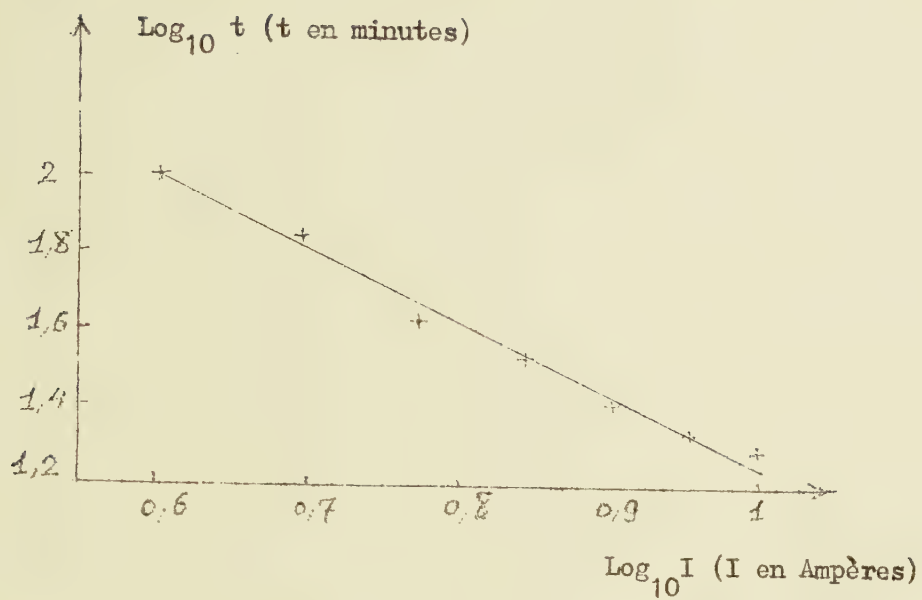


Fig. 10

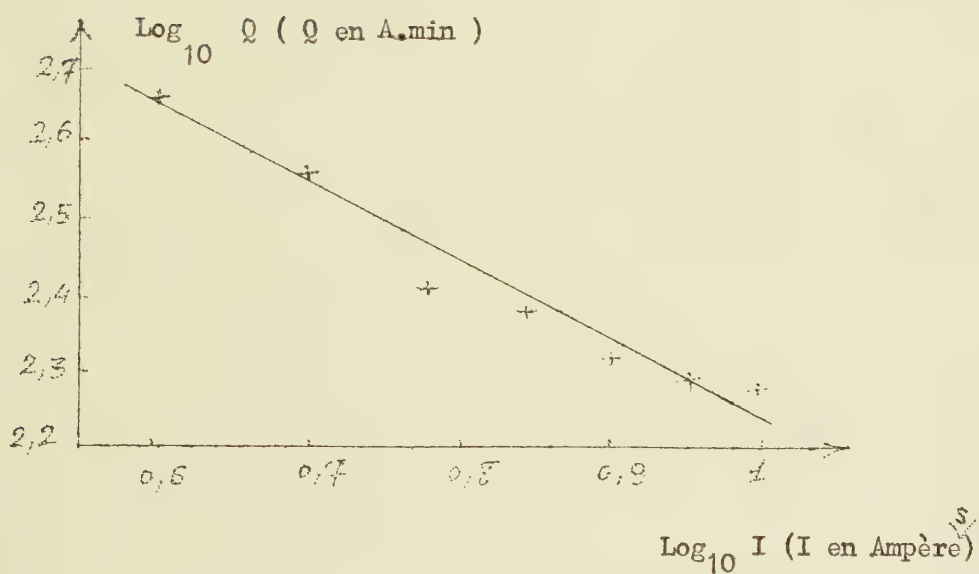
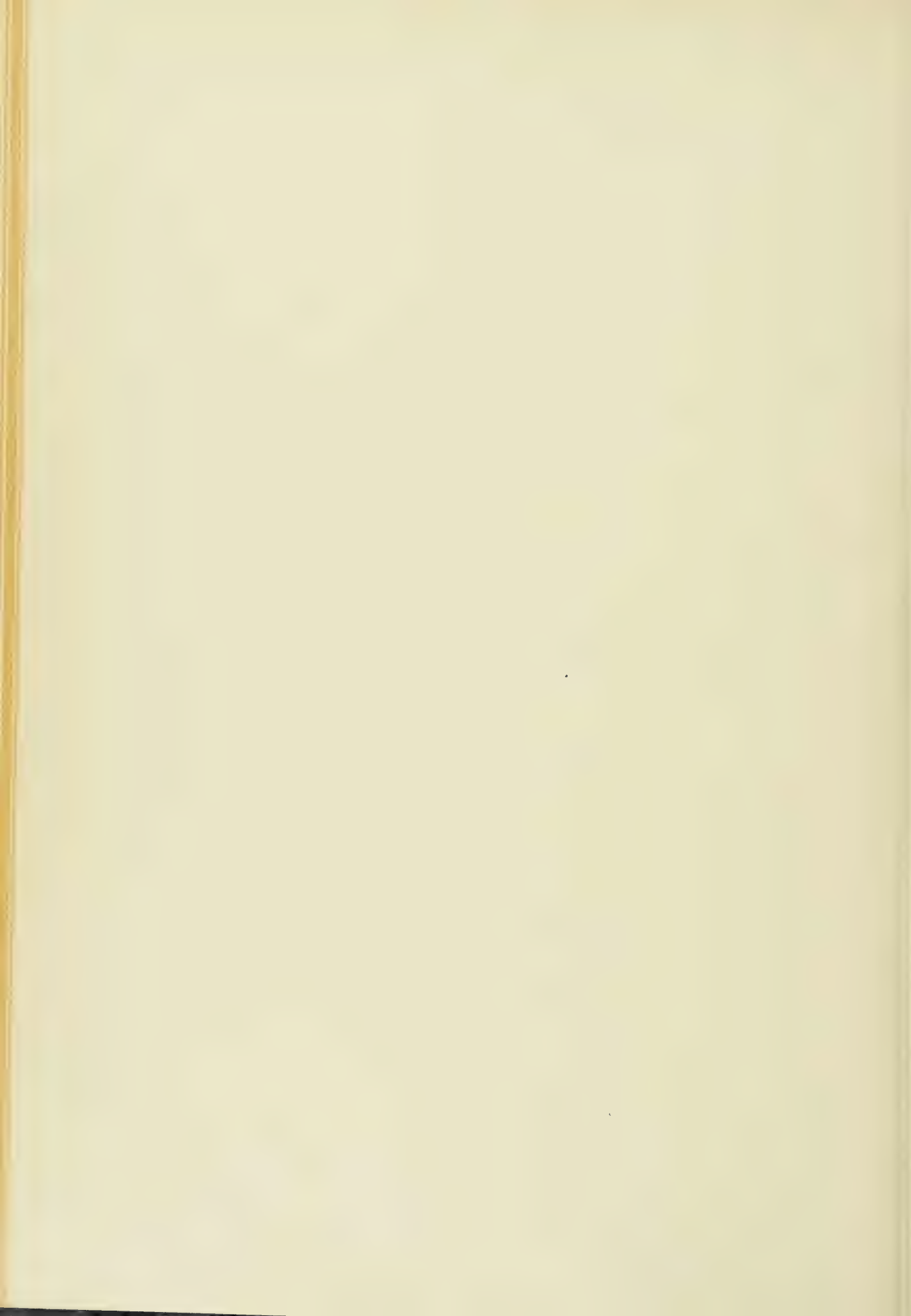


Fig. 11



l'effet d'anode (voir page 14) aucune ne peut expliquer cette augmentation de la q.n.e.a. quand I diminue. En revanche, la dispersion des brouillards métalliques dans le bain (facilitée quand la densité cathodique de courant est plus faible : voir ci-dessus pages 24 et 25) fournit peut-être une explication de ce phénomène : nous en discuterons dans le paragraphe 3) ci-dessous.

2°) Influence d'une électrolyse préalable à plus faible intensité. Nous avons déjà signalé l'importance qualitative de ce facteur (voir ci-dessus page 24). Nous avons tracé des courbes représentant, pour un temps d'électrolyse préalable donné de 2 à 10 minutes, le temps total nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode en fonction de faibles intensités du courant d'électrolyse préalable. Le courant d'électrolyse normal est de 10 A. Ces courbes ne nous apprennent rien de bien nouveau : comme il fallait s'y attendre, la pente des courbes obtenues (il semble que ce soit des droites mais la précision est médiocre et cela n'est vrai qu'à 10 % près environ) devient de plus en plus faible lorsque le temps d'électrolyse préalable décroît. Ce facteur "électrolyse préalable" qui semble avoir une influence sur la qualité de la couche isolante produite sur le graphite par l'effet d'anode, n'a donc qu'une faible influence sur le t.n.e.a. total.

3°) Influence de la densité cathodique de courant sur le t.n.e.a. L'intensité totale du courant traversant le bain a été choisie égale à 6 A, pour une densité anodique de



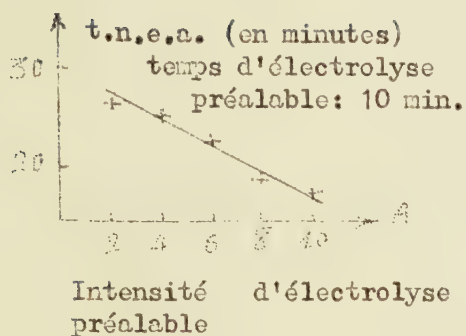


Figure 12

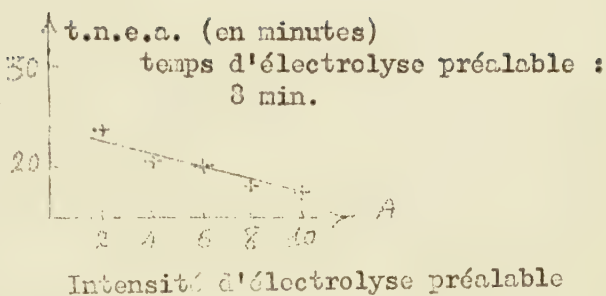


Figure 13

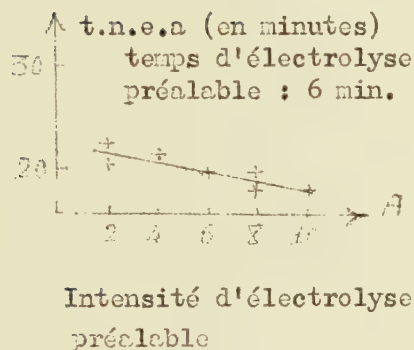


Figure 14

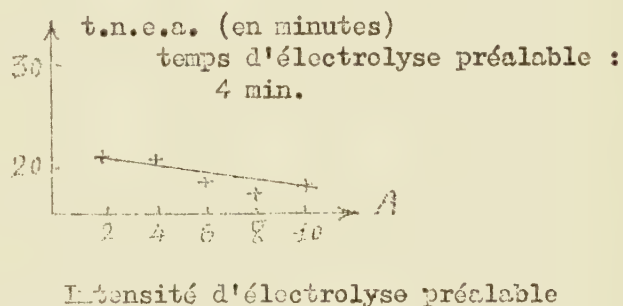


Figure 15

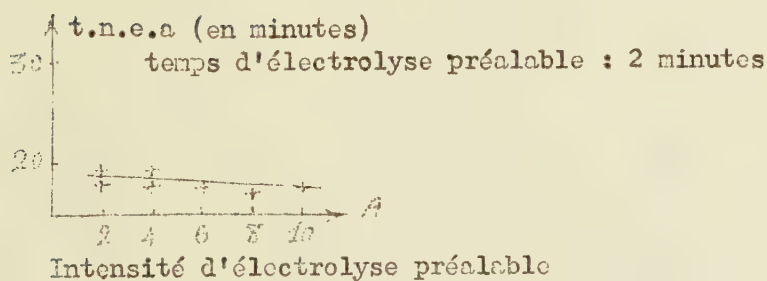
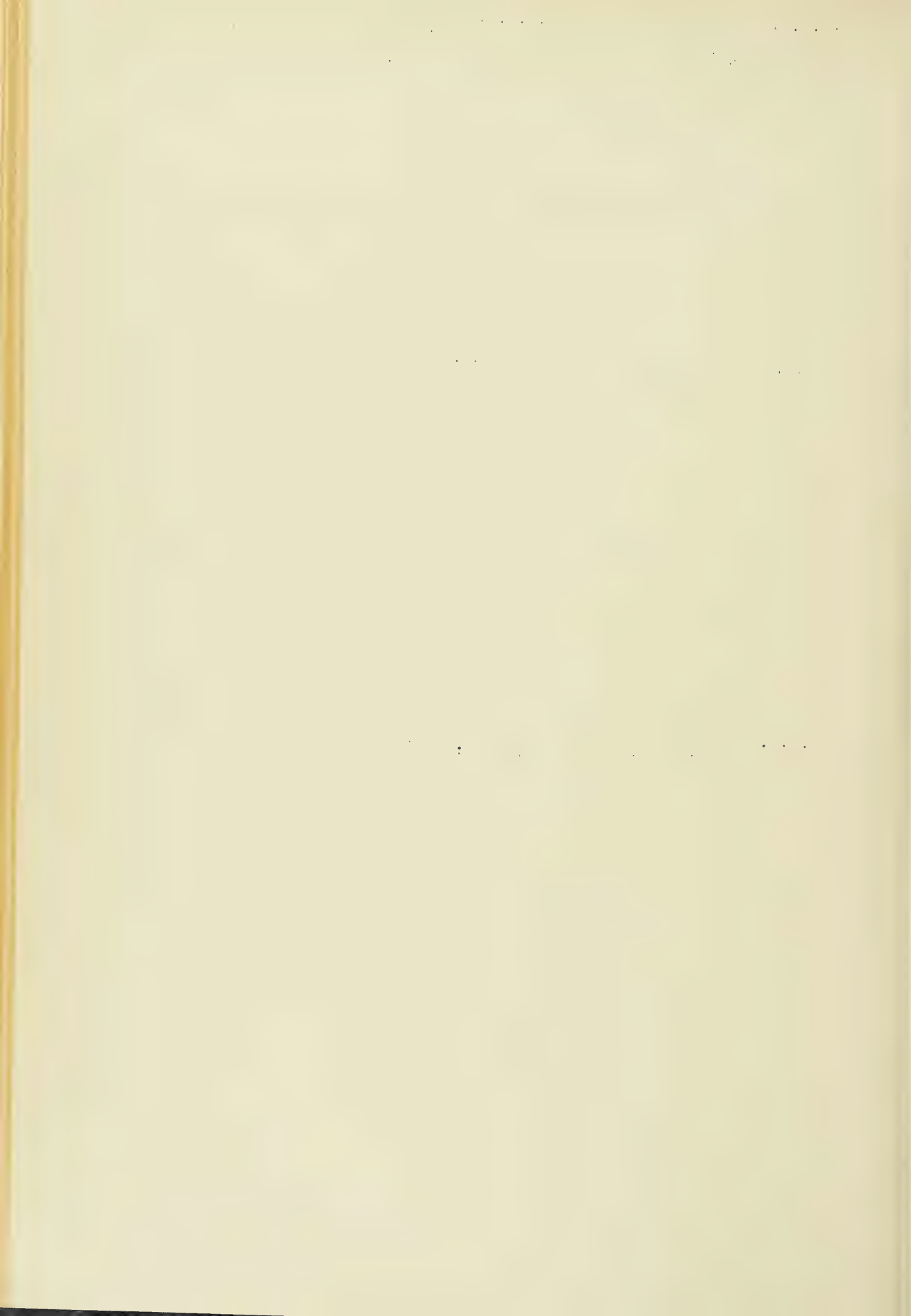


Figure 16

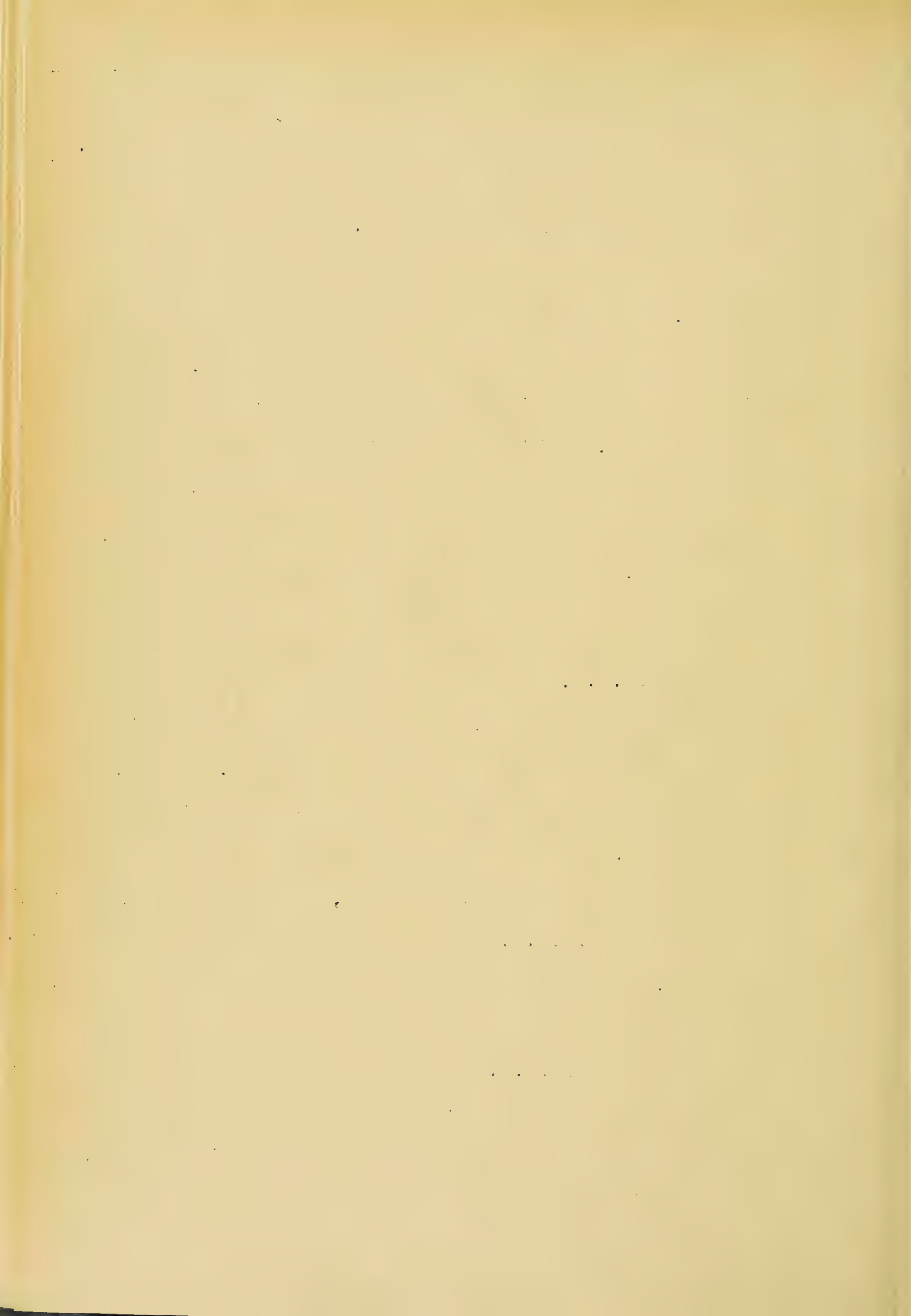


courant constante et égale à $0,055 \pm 0,002 \text{ A/cm}^2$. La figure I7 représente la variation du t.n.e.a. en fonction de la densité cathodique de courant, et nous montre qu'il s'agit là d'un facteur important. C'est là un résultat nouveau et les hypothèses faites jusqu'ici sur les raisons de l'effet d'anode n'avaient jamais suggéré que la densité cathodique de courant pût avoir une influence quelconque sur l'apparition de l'effet d'anode. Qualitativement, nous avons déjà constaté l'influence de la densité cathodique de courant sur la couche isolante produite par l'effet d'anode sur le graphite de l'anode. L'étude quantitative vient confirmer l'importance de ce facteur. L'hypothèse faite sur l'importance des brouillards métalliques dans l'apparition de l'effet d'anode se trouve confirmée une fois de plus. L'électrolyse préalable favorise l'adhérence du dépôt cathodique sur la cathode, et on a vu que le t.n.e.a. diminue quand l'intensité de cette électrolyse préalable est de 8 A environ. Les densités cathodiques de courant plus fortes favorisent l'adhérence des dépôts boueux sur la cathode. La moindre dispersion des brouillards métalliques dans le bain quand la densité cathodique croît s'explique intuitivement : cela entraîne bien une variation du t.n.e.a. dans le sens indiqué par la courbe. On constate aussi que si, au cours de l'électrolyse, une goutte d'aluminium se détache de la cathode et tombe au fond du creuset, la couche isolante adsorbée par le graphite est attaquée et semble détruite à l'endroit où se trouvait la goutte d'aluminium. Il est maintenant admis que l'aluminium libéré à la cathode peut



diffuser dans le bain jusqu'à l'anode et on a même songé à rendre responsable du manque à 100 du rendement de l'électrolyse de l'alumine, cette diffusion sous forme dissoute ou sous forme de brouillards de l'aluminium métallique vers l'anode. Une étude systématique de cette dispersion a été faite par A. VAJNA sur différents bains (37). La solubilité des métaux dans les sels fondus est étudiée par Y.K. DELINARSKII dans son traité d'Electrochimie des sels fondus (chapitre 5 dans (11)). Si l'aluminium libéré à la cathode diffuse plus facilement vers l'anode lorsque la densité cathodique de courant est plus faible, la forme de la courbe est tout de suite expliquée.

4°) Influence de la densité anodique de courant sur le t.n.e.a. Après l'étude de l'influence de la densité cathodique de courant, il semble tout indiqué d'étudier l'influence de la densité anodique de courant. On a choisi la même valeur de 6 volts pour le courant total d'électrolyse dans la cellule. La densité cathodique de courant, constante pour toutes les expériences, est de $0,28 \pm 0,02 \text{ A/cm}^2$. La figure 18 donne le t.n.e.a. en fonction de la densité anodique de courant. La variation est linéaire, cela montre que la densité anodique de courant est quand même un facteur plus important pour le t.n.e.a. que la densité cathodique de courant. L'obligation dans toutes ces expériences de maintenir tous les autres facteurs constants quand l'un d'eux varie, nous a empêché d'explorer des domaines plus étendus des variables.



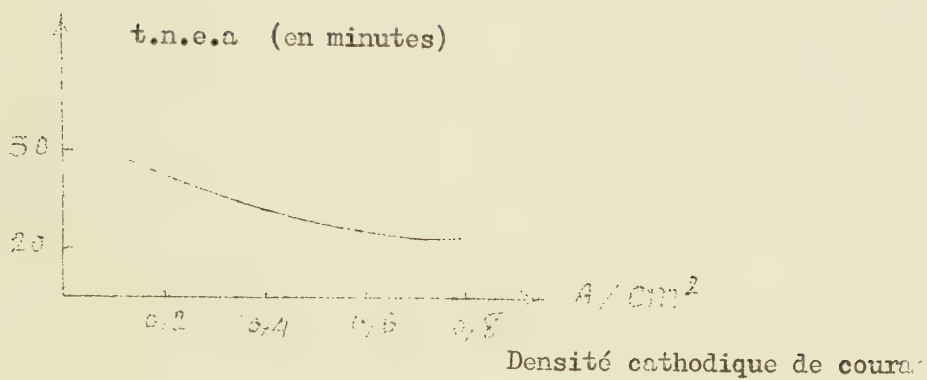


Fig.17

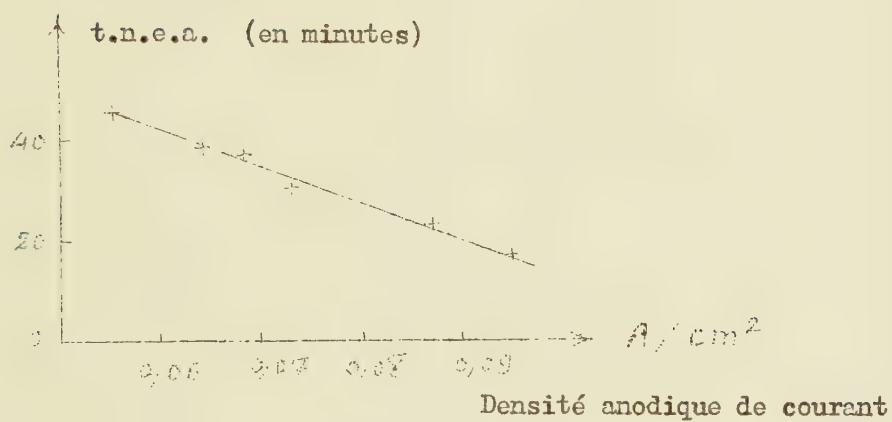


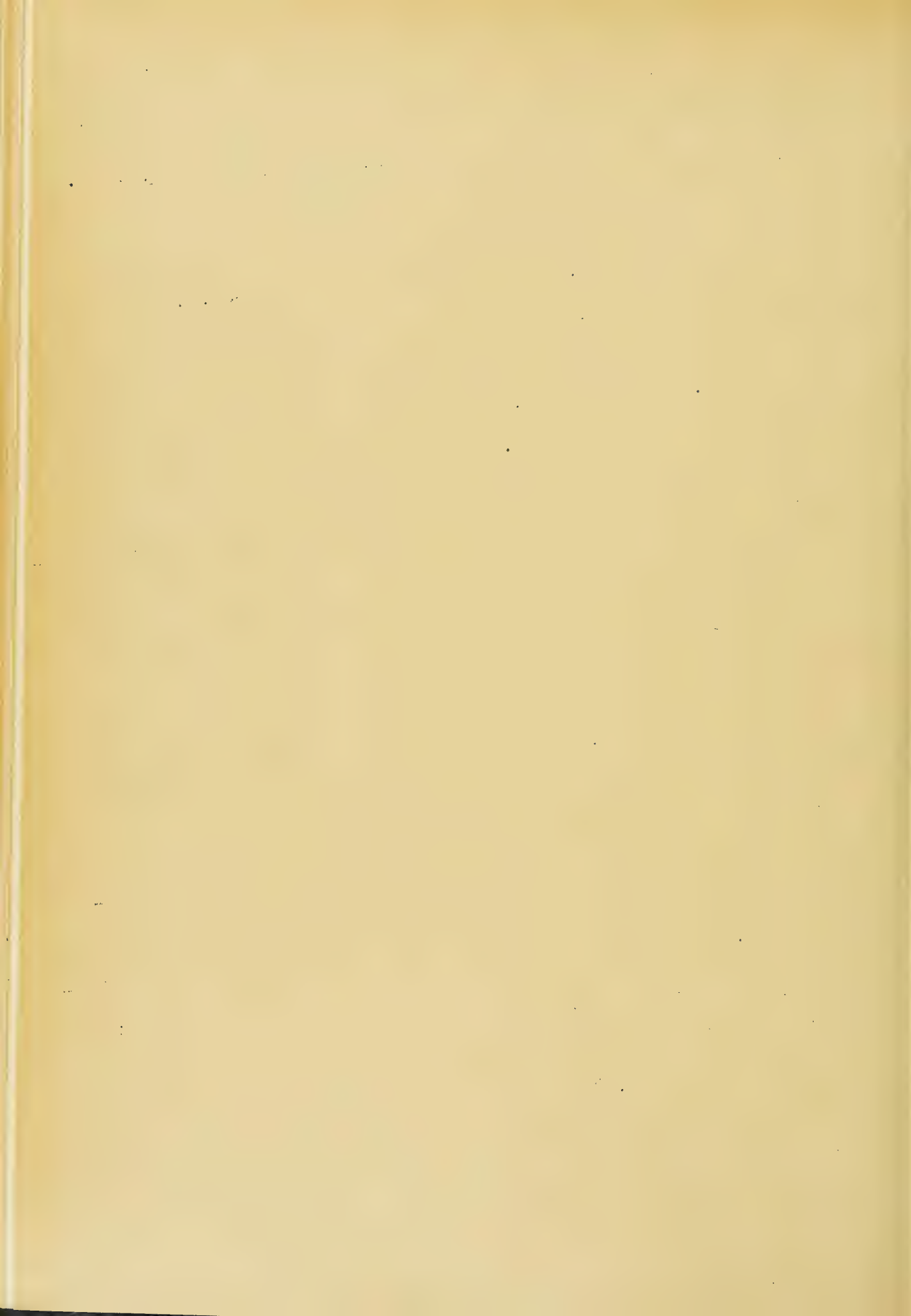
Fig.18



Cependant l'allure générale du phénomène apparaît nettement.

5°) Influence de la température sur le t.n.e.a.

Ces expériences ont été réalisées avec un bain cryolithe - fluorure de calcium à 33,6 molécules de $F_2 Ca$ pour 100 molécules de $Al F_6 Na_3$. La figure 19 donne le t.n.e.a. en fonction de la température. La courbe descend jusque vers un point d'inflexion correspondant au point de fusion commençante (donné par M. ROLIN (39)), puis la courbe s'effondre et pour $920^\circ C$ on arrive au t.n.e.a. le plus court (4 minutes) que nous ayons eu dans toutes nos expériences. Ces expériences n'ont évidemment pas beaucoup de signification puisqu'une partie du bain est solide (cette partie solide constitue une gaine autour de la cathode centrale) et cependant ce sont celles que nous avons faites qui se rapprochent le plus des conditions des bains industriels, où il y a comme ici une croûte solide sur le bain. L'influence de la température est cependant très nette et la précision est meilleure que dans les autres expériences. Une explication sera proposée dans le chapitre suivant, dans l'étude de l'influence de la concentration en fluorure de calcium à température variable. Ceci permet d'envisager l'influence de plusieurs facteurs sur l'apparition de l'effet d'anode dans les cuves industrielles : la solidification du bain autour des anodes réduit la surface utile de celles-ci, la diminution de la concentration en alumine élève la température de solidification commençante du bain (et vraisemblablement augmente sa viscosité, ce qui gêne



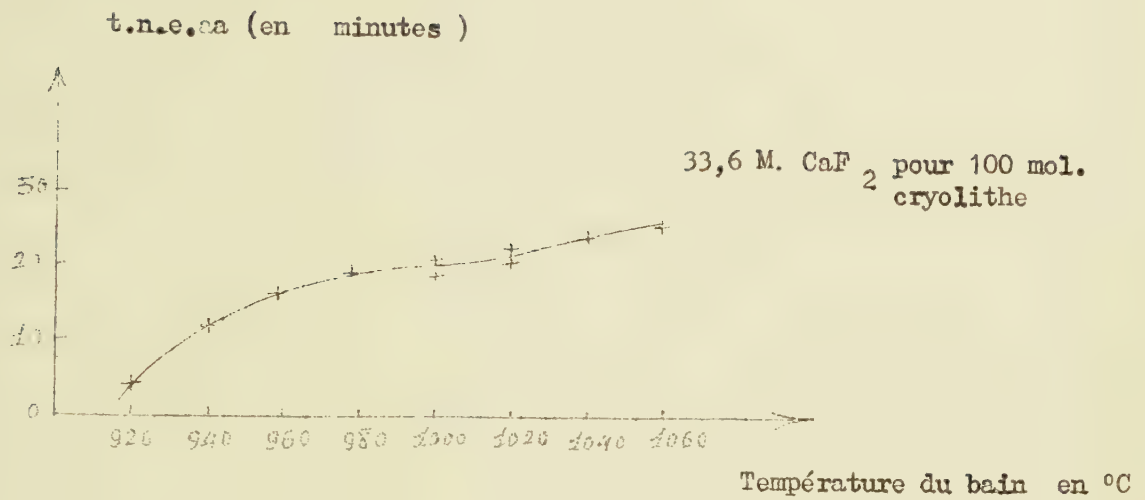


Fig. 19

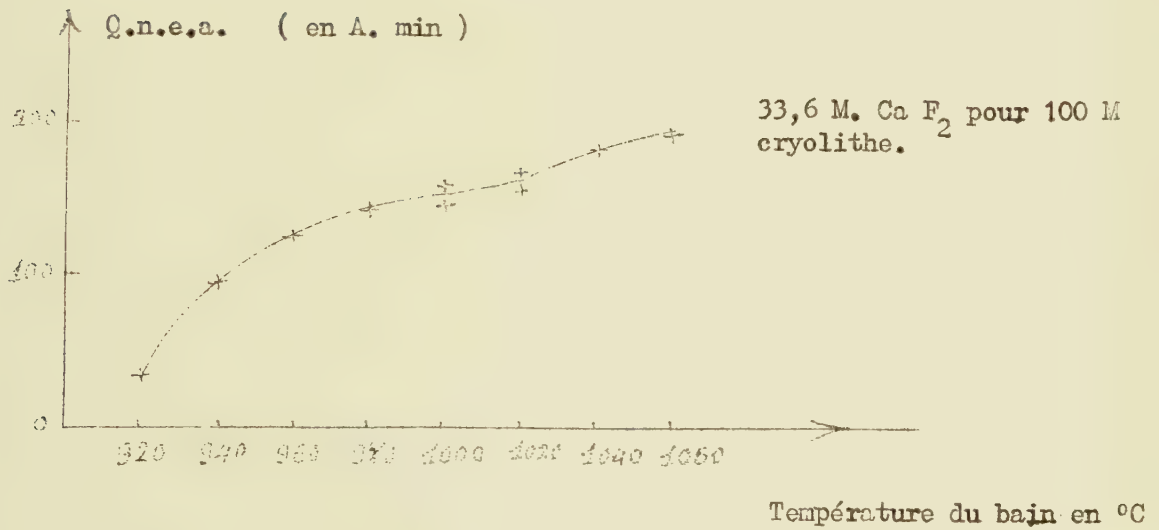


Fig. 20

...

...

...

...

...

...

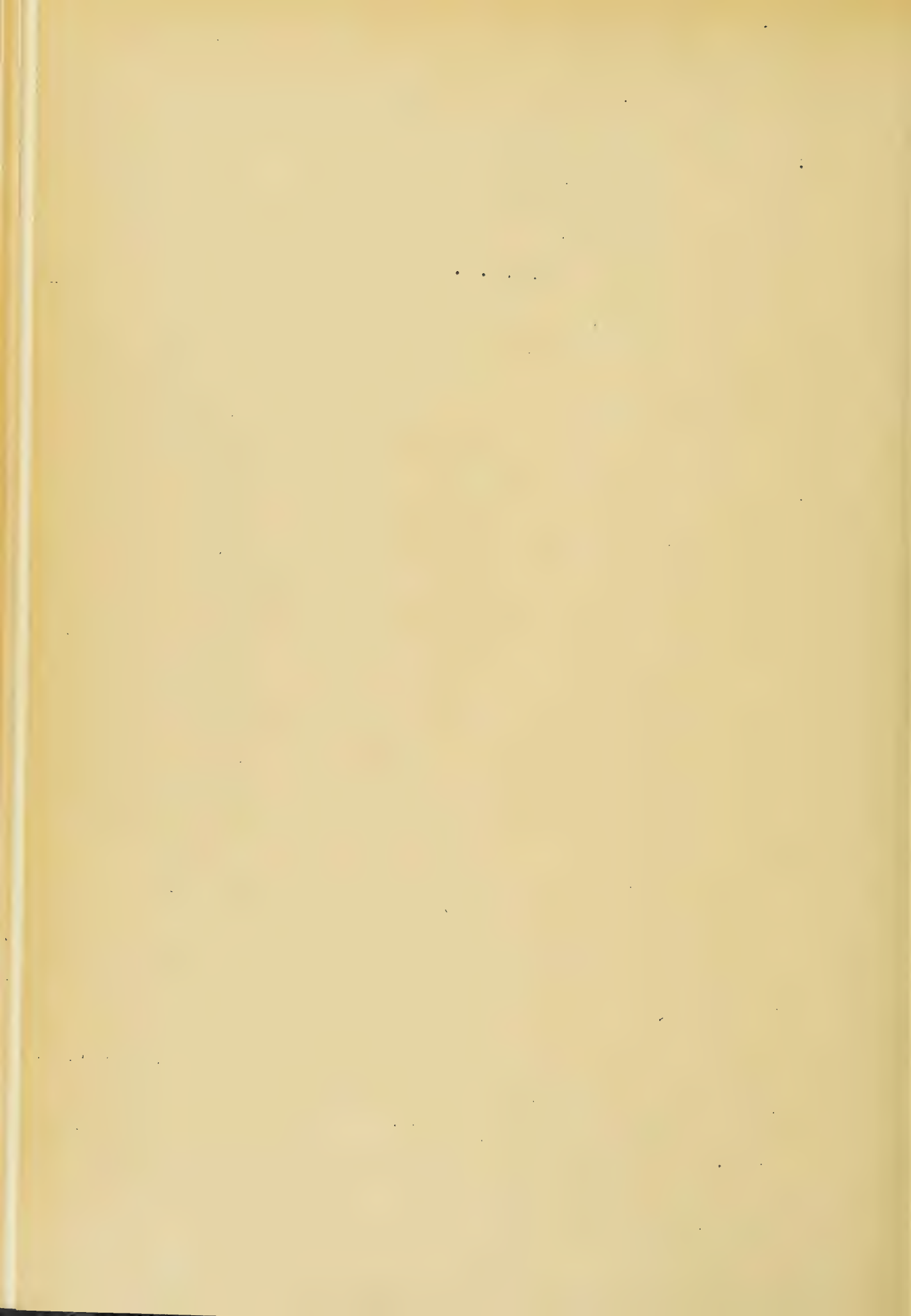
...

la diffusion de l'alumine et de l'alumin^{ium} dissous vers l'anode), une augmentation de la viscosité entraîne une hausse de tension avec baisse d'intensité, diminution de la puissance dépensée dans le bain, et refroidissement accéléré. Tous ces facteurs diminuent le t.n.e.a. donc favorisent l'apparition de l'effet d'anode. On en est arrivé à dire que l'effet d'anode est un phénomène périodique dans l'électrolyse industrielle de l'aluminium (3) (4) et à considérer ce phénomène comme nécessaire et pour ainsi dire indispensable puisqu'il permet d'abord de savoir que la concentration en alumine est devenue trop faible, qu'il oblige à casser la croûte solide au-dessus du bain pour dissoudre de nouveau de l'alumine, que la puissance supplémentaire dépensée dans le bain élève sa température et le rend plus fluide (ceci permet alors de débarrasser la surface du bain d'une couche conductrice de carbone conduisant une partie du courant traversant la cuve en pure perte). Il n'empêche que même ceux qui considèrent ce phénomène comme bénéfique essaient quand même de le rendre aussi peu fréquent que possible.

La courbe (figure 20) qui donne la q.n.e.a. en fonction de la température du bain a même allure que celle de la figure 19.

II - Influence de la composition des bains sur le t.n.e.a. dans les bains à base de cryolithe.

Nous appliquons maintenant notre méthode à l'étude de l'influence de la concentration en fluorure d'aluminium



(bains acides) ou en fluorure de sodium (bains basiques) ou en un fluorure indifférent : nous avons choisi le fluorure de calcium souvent employé dans l'industrie de l'aluminium. Ceci permet de comparer les résultats avec ceux obtenus par la méthode de la d.c.a.c. employée par A. VAJNA (17) par exemple.

Nous avons commencé par étudier des cryolithes provenant de divers sacs, bien qu'il s'agisse toujours de cryolithe naturelle de même qualité. P. MERGAULT (36) avait déjà remarqué que les cryolithes provenant de sacs différents avaient des points de fusion différents. On remarque également que le t.n.e.a. et la q.n.e.a. sont différents. Nous donnons dans le tableau II ci-dessous, le t.n.e.a. et la q.n.e.a. pour une électrolyse commencée à 8 ampères et toujours à une température de 1020° C.

Tableau II

=====				
: t.n.e.a. : q.n.e.a.				

1ère cryolithe	26,5 mn.		204 A.mn	
2ème "	19 "		147 "	
3ème "	22 "		169 "	
4ème "	20 "		155 "	
=====				

Sauf pour la cryolithe du 1er sac les divergences sont assez faibles. En prenant une variation du point de fusion de 6° à 7° (36) et par un calcul analogue à celui de la page 34, on trouve que ces 6° correspondent à une concentration en ions oxygène nécessitant 160 ampères minutes pour une séparation



électrolytique complète : cela fait beaucoup plus que les 50 ampères-minutes du plus grand écart que l'on trouve dans le tableau II.

Après ces recherches préliminaires sur la cryolithe, nous étudierons l'influence sur le bain (auquel on n'ajoute pas d'alumine) de la concentration en fluorure d'aluminium, de sodium puis de calcium.

1°) Influence de la concentration en fluorure d'aluminium sur le t.n.e.a. dans les bains cryolithe - $F_3 Al$.

Le fluorure d'aluminium anhydre que nous avons employé est préparé par sublimation du fluorure d'aluminium hydraté qu'on trouve dans le commerce. M. ROLIN a décrit récemment (40) les méthodes habituelles de production du fluorure d'aluminium anhydre en laboratoire et une méthode à haut rendement qu'il a mise au point. Nous nous sommes contenté de la méthode primitive de FEDOTIEFF et ILJINSKY. On dispose dans un four un creuset en graphite rempli aux trois quarts de fluorure d'aluminium préalablement deshydraté à l'étuve, c'est sur le couvercle que le fluorure d'aluminium se condense et cristallise. Il faut s'arranger pour que le fluorure d'aluminium du creuset soit à $1100^{\circ} C$ et le couvercle sur lequel s'effectue la cristallisation au-dessus de $900^{\circ} C$. Il a fallu pour cela d'une part construire un tube chauffant auxiliaire situé au-dessus de celui du four pour réduire le gradient de température et d'autre part faire en sorte que le couvercle sur lequel a lieu la cristallisation soit le plus souvent possible





Fig;21

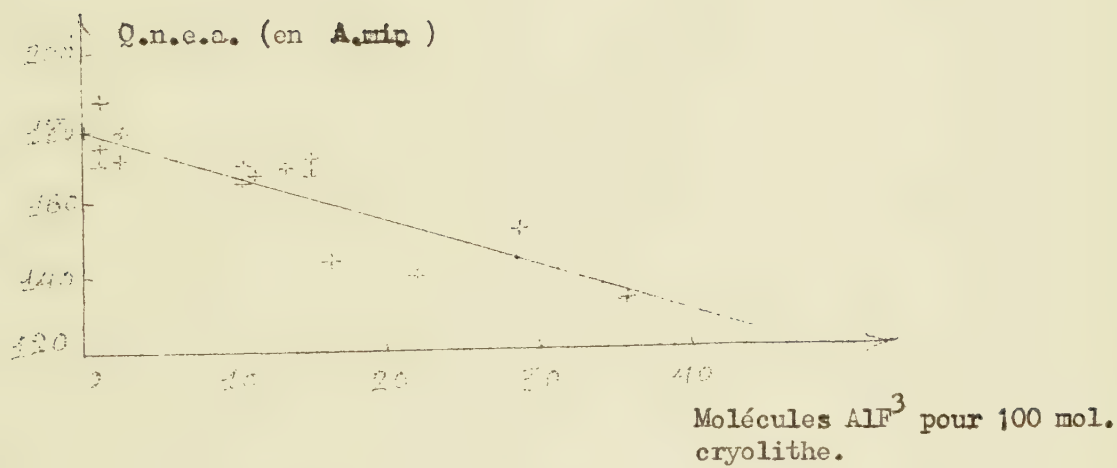


Fig.22

.....

.....

.....

.....

.....

à la température optimum (40). Nous sommes alors arrivé à produire régulièrement 3 grammes à l'heure de fluorure d'aluminium anhydre, bien cristallisé en gros cristaux : il convient cependant de ne récolter les cristaux que toutes les cinq heures environ, autre condition de rendement maximum.

On étudie alors des bains composés de cryolithe naturelle additionnée de fluorure d'aluminium anhydre. Ces bains sont dits acides car la cryolithe est un fluoaluminate de sodium, par opposition aux bains plus riches en fluorure de sodium qui sont dits basiques. On obtient dans ces conditions les courbes des figures 21 et 22 qui donnent respectivement le t.n.e.a. et la q.n.e.a. en fonction de la concentration en molécules de $F_3 Al$ pour 100 molécules de cryolithe. Toutes ces expériences ont été faites avec une intensité initiale de courant total de 8 A dans le bain, soit une densité cathodique de $0,33 \text{ A/cm}^2$ et une densité anodique de $0,07 \text{ A/cm}^2$. On voit sur les deux courbes que l'augmentation de l'acidité du bain diminue le t.n.e.a. et la q.n.e.a. Or A. VAJNA (17) a trouvé qu'une solution d'alumine à 1 % dans la cryolithe pure a une d.c.a.c. sur anode de graphite plus faible que la même solution dans un bain à 89 % de cryolithe pour 10 % $Al F_3$ et 1 % $Al_2 O_3$,

2°) Influence de la concentration en fluorure de sodium sur le t.n.e.a. dans les bains cryolithe - NaF. Nous avons employé du fluorure de sodium R.P. des établissements Prolabo. On obtient alors les courbes des figures 23 et 24



qui donnent respectivement le t.n.e.a. et la q.n.e.a. en fonction de la concentration en molécules de NaF pour 100 molécules de cryolithe.

La lère remarque que l'on fait concerne la précision des mesures faites. Elle est de 20 à 25 % ! Nous avons cependant tracé une droite qui indique la tendance générale du phénomène, analogue à celui obtenu avec le fluorure d'aluminium. Il faut évidemment chercher une explication à ce manque de précision. Nous avons fait des expériences avec des concentrations de fluorure de sodium assez fortes. On s'aperçoit alors, à partir de 400 molécules de fluorure de sodium pour 100 molécules de cryolithe, que l'effet d'anode ne se produit pas pour cette concentration, même après une heure d'électrolyse. Lorsqu'on utilise 625 molécules de fluorure de sodium pour 100 molécules de cryolithe, il faut 65 minutes pour avoir un effet d'anode peu net. L'électrolyse commencée à 8 A sous 4 V est à 7,45 A sous 5,75 V au bout de 65 minutes. A ce moment l'effet d'anode apparaît avec seulement 10 V et 7 A, pour être après 15 minutes à 30 V et 4,9 A. Lorsqu'on utilise 1000 molécules de NaF pour 100 molécules de cryolithe, l'électrolyse commence à 8 A sous 4 V, puis la tension monte régulièrement jusque 30 V et l'intensité diminue jusqu'à 5 A en 28 minutes 30 secondes. A partir de ce moment, tension et courant oscillent lentement et régulièrement : au temps $t = 29$ mn après le début de l'effet d'anode, on a 25 V et 5,7 A; à $t = 29$ mn 30 s, 30 V, 5 A; à $t = 36$ mn, 33 V, 4,7 A; à $t = 38$ mn, 26 V, 5,5 A; à $t = 135$ mn, 35 V, 4,5^A. Apparemment,



t.n.e.a (en minutes)

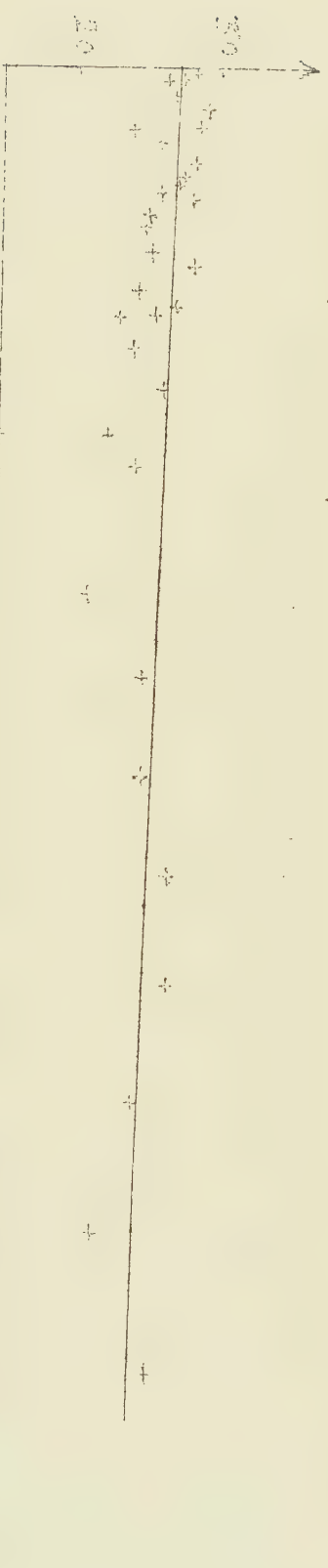


Fig. 23

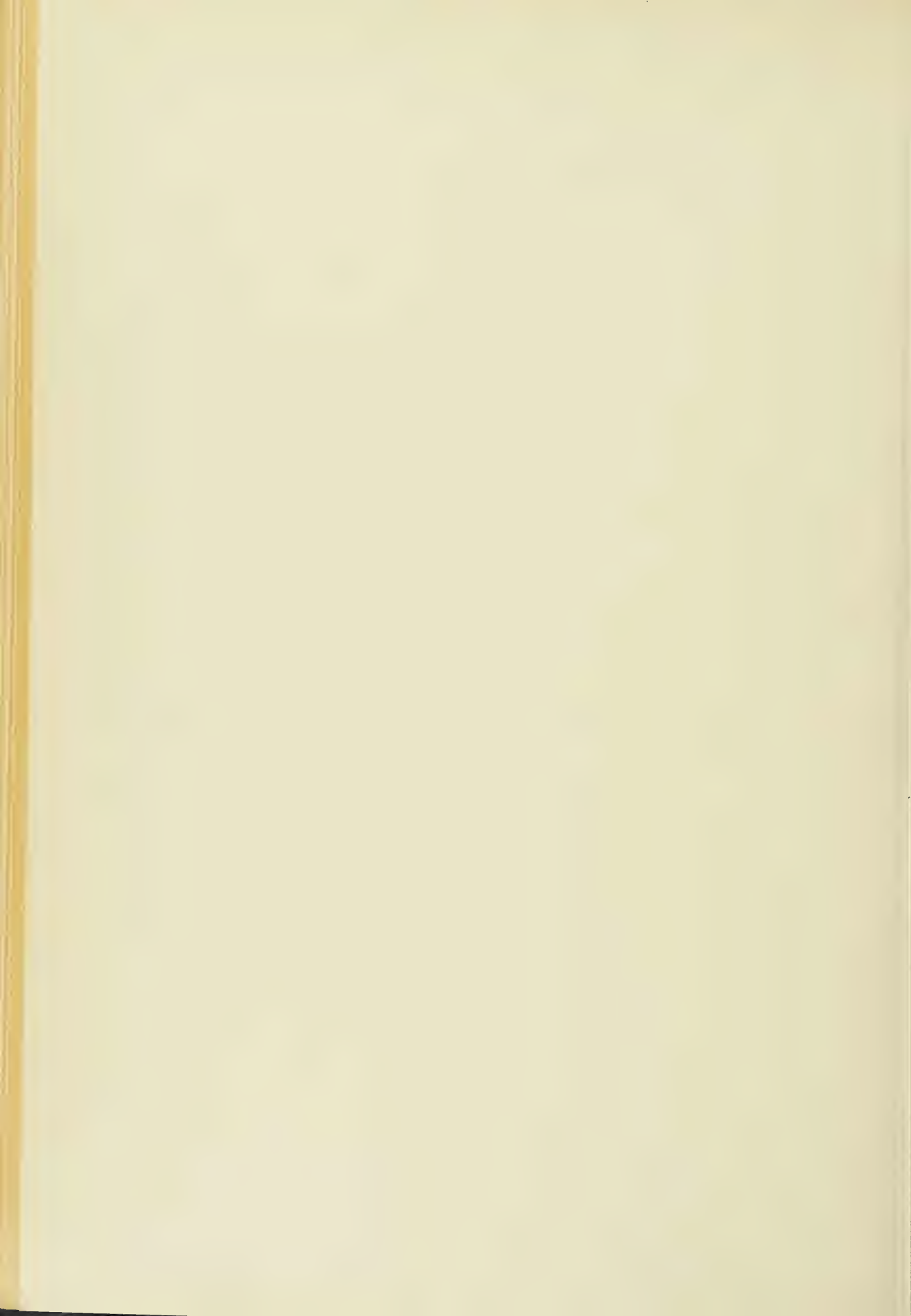
Molécules NaF
pour 100 Mol. cryolithe

Q.n.e.a. (en A.min)



Fig. 24

Molécules NaF pour
100 Mol. cryolithe



dans cette dernière expérience, il n'y a pas eu d'effet d'anode au sens du paragraphe I de la 2ème partie, puisqu'il n'y a pas eu variation brusque de la tension et de l'intensité. Cependant les tensions atteintes nous semblent bien élevées pour une électrolyse normale. De plus lorsqu'on a laissé refroidir le creuset, et démoulé le bain, le doute n'est plus permis : il y a eu effectivement effet d'anode, ainsi que le prouve la couche brillante adsorbée par le graphite et qui est elle aussi une manifestation de l'effet d'anode. Lorsqu'on utilise 1750 molécules O Na F dans 100 molécules de cryolithe, le phénomène est le même. De 8 A, 4 V au début on passe de façon continue et régulière à 5 A sous 30 V à $t = 11 \text{ mn } 30 \text{ sec}$, on revient à 15 V et 6,6 A à $t = 13 \text{ mn } 30 \text{ sec}$ etc. Après refroidissement du creuset, on démoule difficilement un bain noir, poreux, mousseux, et il s'est formé tant de mousse pendant l'électrolyse que celle-ci a débordé du creuset, attaquant et détériorant le tube chauffant. La couche adsorbée par le graphite est moins brillante que dans l'expérience précédente.

Lorsqu'on utilise 4000 molécules O Na F pour 100 molécules $\text{Na}_3 \text{Al F}_6$, on a au début 4 V, 8 A et à $t = 13 \text{ mn } 38 \text{ V}$ et 4,2 A toujours par variation continue et régulière. A partir de cette 13ème minute, il y a oscillation lente et régulière. A $t = 74 \text{ mn}$, on a de nouveau pendant quelques instants 4 V, 8 A comme au début de l'électrolyse. Après refroidissement, on trouve un bain noir, non poreux, mais qui a abondamment débordé du creuset pendant l'électrolyse. La cou-



che adsorbée par le graphite est plus brillante que dans l'expérience précédente. Cette couche est d'ailleurs détachée de son support de graphite en plusieurs endroits du fond du creuset. C'est un fragment de cette pellicule détachée du graphite qui a servi à établir le radiogramme de la 2ème colonne du tableau de la page 65

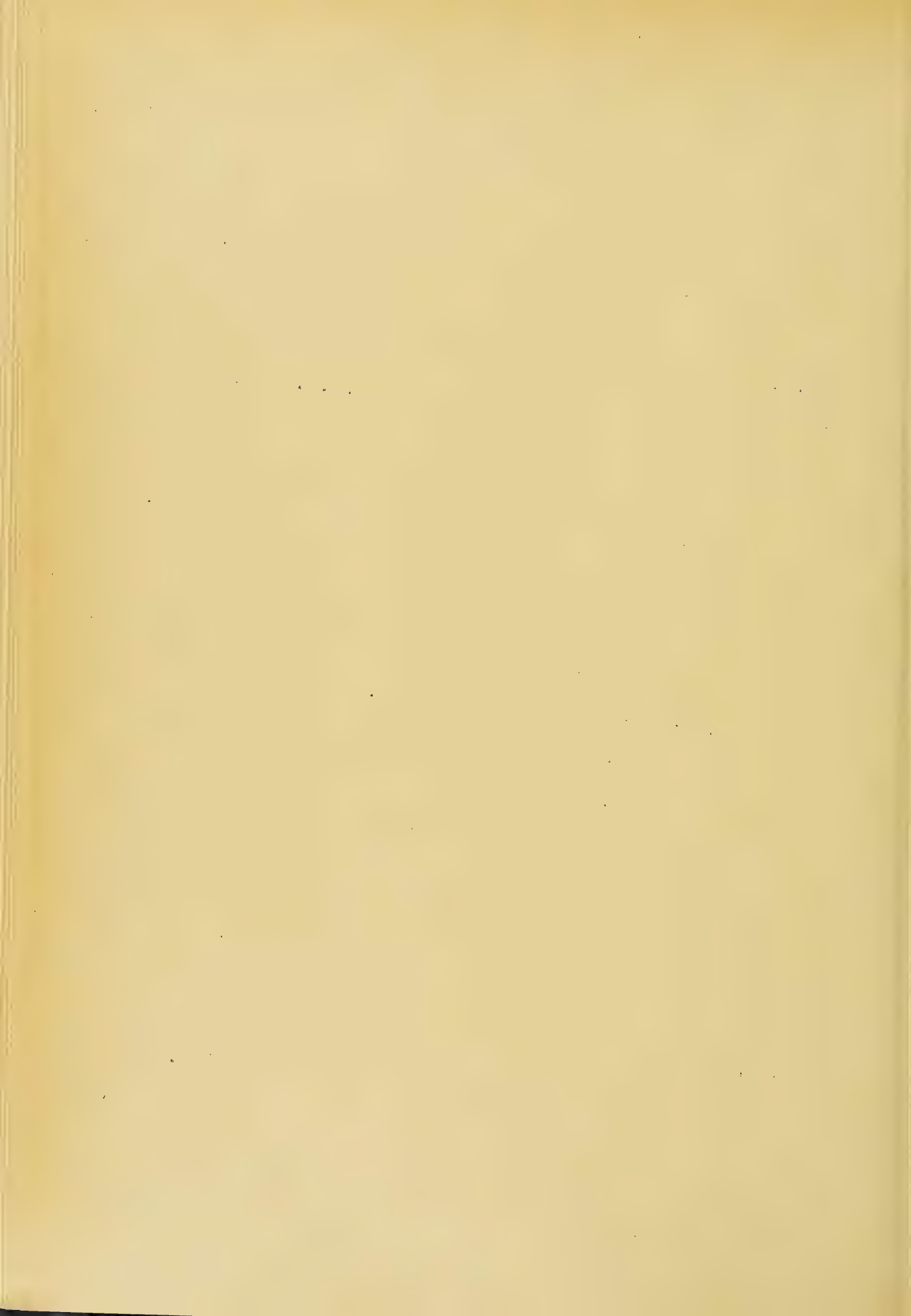
Enfin avec le fluorure de sodium pur, les phénomènes sont toujours les mêmes. A $t = 0,8$ A et 4 V. A $t = 8$ mn on a 7,6 A et 5,5 V par variation continue; à partir de ce moment les oscillations commencent. Après refroidissement le bain qui a débordé du creuset est noir, avec un peu de mousse. On peut cependant affirmer qu'il y a eu effet d'anode puisque le graphite observé après refroidissement est recouvert de la pellicule brillante adsorbée caractéristique de cet effet. Nous avons décrit ces expériences en détail car il semble qu'ici on ait un phénomène différent de l'effet d'anode habituel. Cela est certain, mais le fait que le fluorure de sodium soit un agent tensio-actif énergique sur la cryolithe fondue complique encore les choses. Enfin ici, les bains sont noirs, et le graphite est attaqué à l'anode, ce qui montre que l'on a désagrégation mécanique du graphite par l'effet d'anode : cela n'a lieu que parce que la couche produite sur le graphite par l'effet d'anode y adhère mal. Dès lors on peut se poser la question suivante : la couche adsorbée par le graphite qui est toujours brillante est-elle la même dans le cas du fluorure de sodium et dans le cas de la cryolithe ? Nous essaierons de répondre à cette question dans le paragra-



phe III ci-dessous, pages 53 et 54.

Les courbes des figures 25 et 26 donnent les résultats d'expériences faites à température variable sur des bains cryolithe fluorure de sodium. On peut en effet essayer d'améliorer la précision de la méthode en se tenant systématiquement à 10° au dessus du point de solidification commençante (on a pris celui donné par (41)) de la solution qu'on étudie : abaisser la température a pour résultat de diminuer et la d. c.a.c. et le t.n.e.a. On sait que la mouillabilité du bain sur le graphite a une influence sur la d.c.a.c. (4). On peut donc penser que la viscosité du bain a également une influence sur l'apparition de l'effet d'anode, et c'est dans le but de la mettre en évidence que ces expériences ont été faites. On a complété la présentation des figures 25 et 26 par celle de la figure 27 où la température est portée en fonction de la concentration en F Na. On voit alors immédiatement que les variations du t.n.e.a. et de la q.n.e.a. en fonction de la concentration en Na F. ont exactement la même allure que la courbe de la figure 27. L'explication de ce phénomène est simple. Ainsi nous avons constaté que le bain de composition 429 molécules F Na pour 100 molécules de cryolithe est solidifié à la fin de l'expérience. Toutefois le liquide dans le creuset est liquide et sans aucune "viscosité" apparente. Ceci est d'ailleurs une remarque générale, et le point de solidification commençante n'a rien à voir avec la consistance pâteuse des bains purs au voisinage de leur point de fusion.

Une expérience du même genre a été reprise, mais



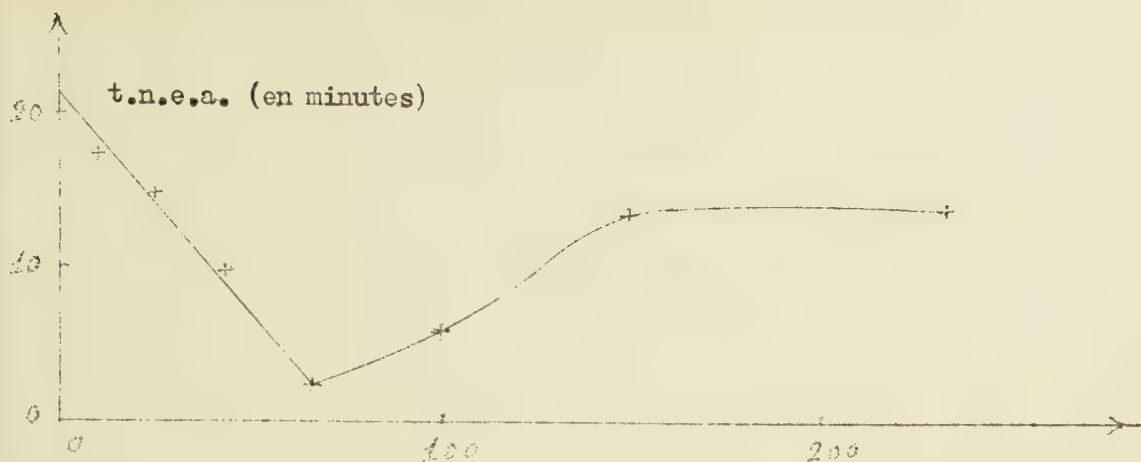


Fig.25

Molécules NaF pour
100 mol. Cryolithe

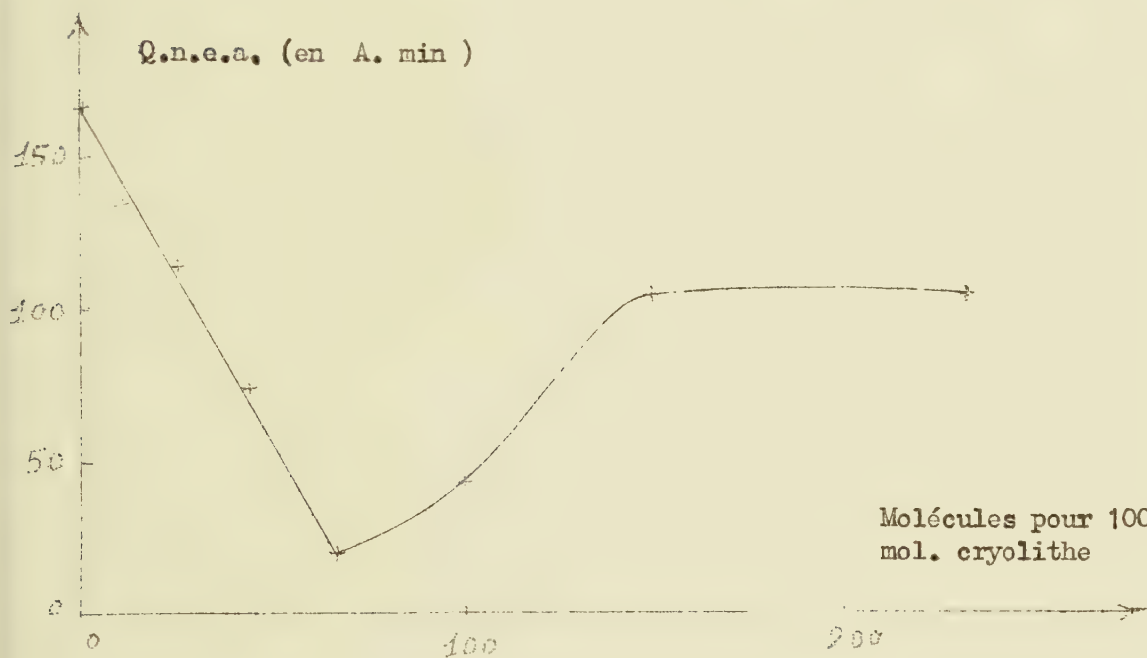


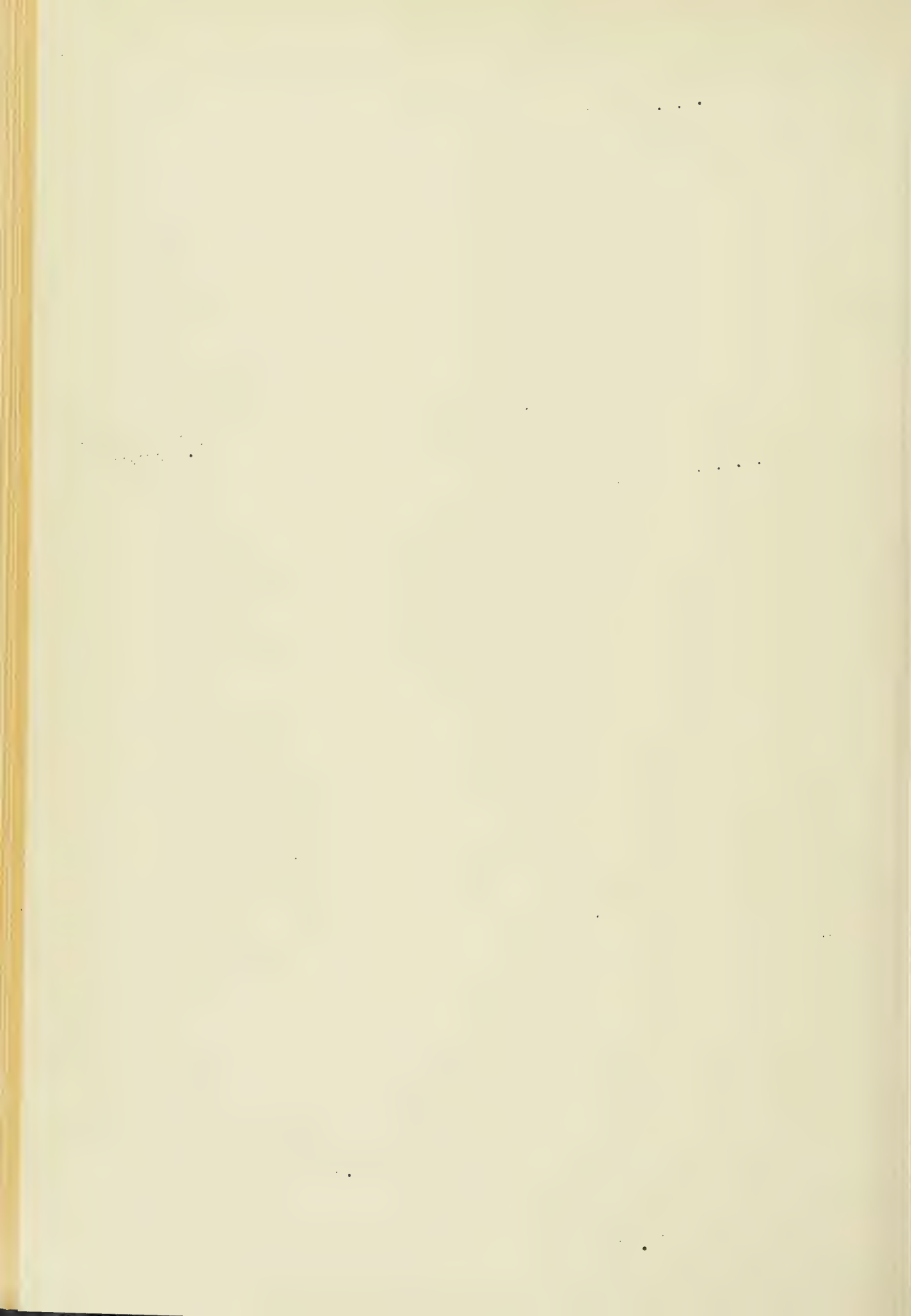
Fig.26

Molécules pour 100
mol. cryolithe



Fig.27

Molécules NaF pour 100
mol. cryolithe



avec les bains cryolithe - fluorure de calcium; elle sera décrite dans le paragraphe suivant.

3°) Influence de la concentration en fluorure de calcium sur le t.n.e.a. dans les bains cryolithe - F_2 Ca .

Nous nous sommes servi de fluorure de calcium pur des Etablissements Prolabo. Les courbes des figures 28 et 29 montrent que lorsque la concentration augmente, l'abaissement du t.n.e.a. et de la q.n.e.a. est une règle générale pour les trois fluorures d'aluminium, de sodium et de calcium. Ces courbes correspondent aux conditions expérimentales habituelles : 8 ampères au début de l'électrolyse et 1020° C. Les courbes des figures 30 et 31 montrent que le résultat est le même lorsqu'on prend des conditions expérimentales différentes : 6 ampères au début de l'électrolyse (au lieu de 8) et toujours 1020° C. Bien que ces courbes soient peu précises, on constate cependant que la précision est meilleure que pour les courbes obtenues à partir des solutions de fluorures de sodium ou d'aluminium. Les courbes des figures 32, 33, 34 et 35 sont établies avec une cryolithe provenant d'un autre sac que celle employée pour établir les courbes 28 à 31 : on voit que les résultats sont les mêmes et que les formes des courbes sont identiques. De plus les courbes (figures 34 et 35) sont établies en maintenant l'intensité à 8 ampères pendant 15 minutes au début de l'électrolyse; on voit que le t.n.e.a. est plus petit comme il se doit, mais que la q.n.e.a. est sensiblement la même, un peu inférieure dans ce 2ème cas, confor-



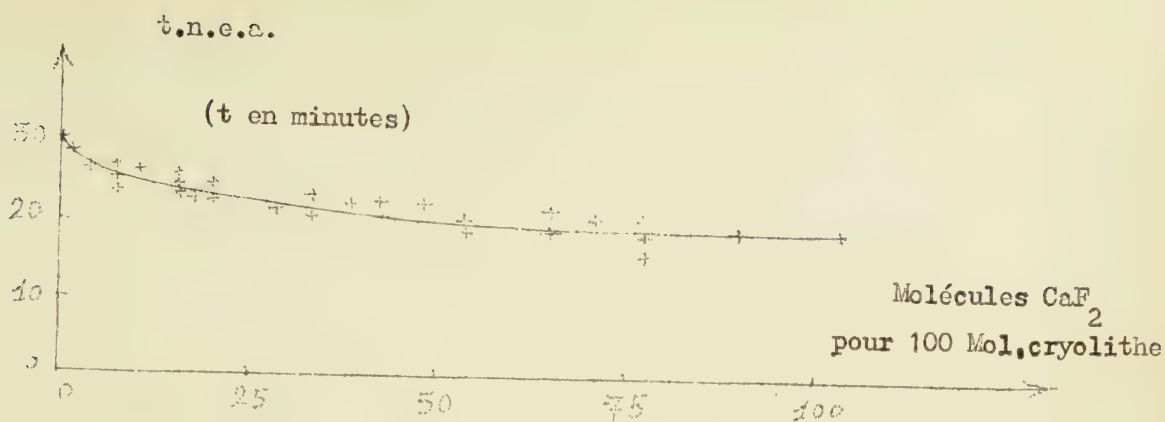


Fig.28

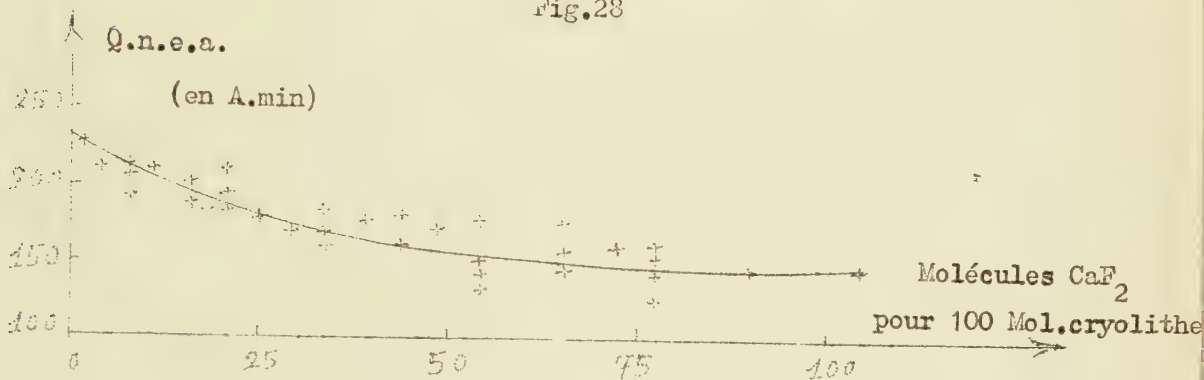


Fig.29

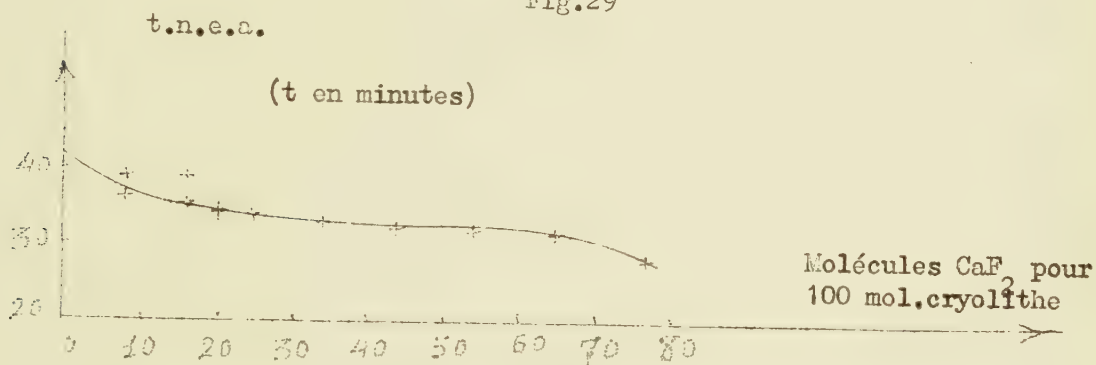


Fig.30

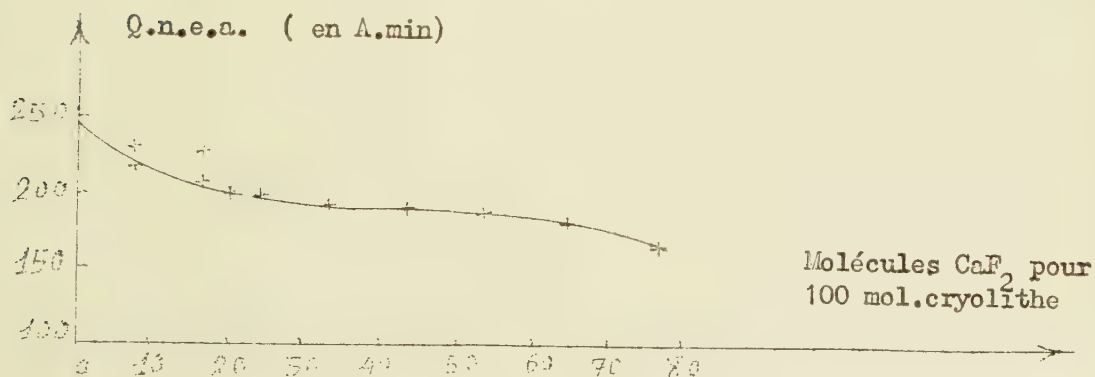


Fig.31

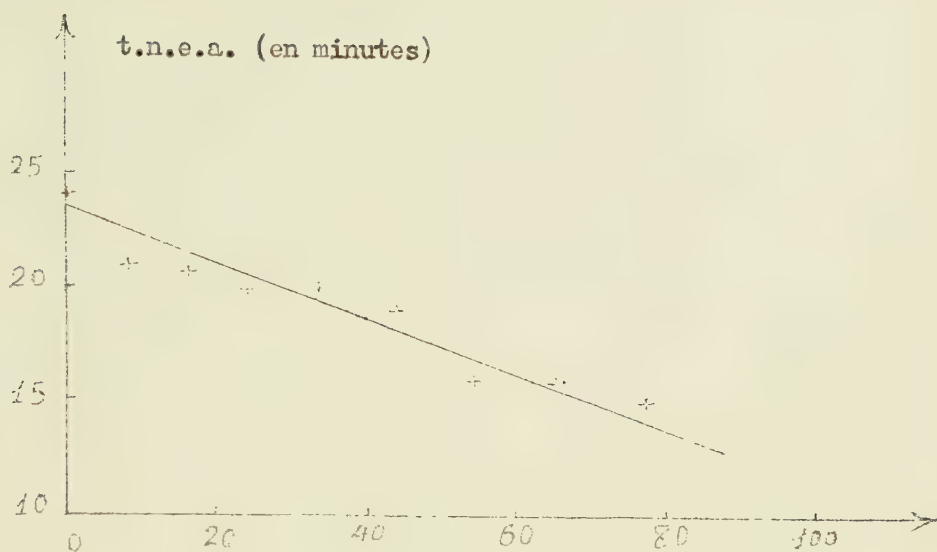
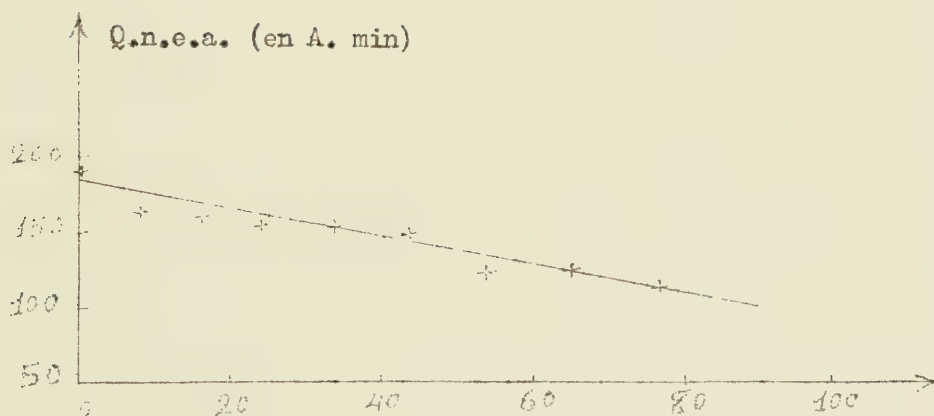


Fig.32

Molécules CaF_2 pour 100
mol. cryolithe



Molécules CaF_2 pour 100
mol. cryolithe

Fig.33

mément au résultat obtenu figures 9 ou 11 (étude de la q.n.e.a. en fonction de l'intensité initiale dans le bain).

Enfin, nous donnons les résultats obtenus en opérant à température variable avec la composition du bain, de manière que l'on soit toujours à 10° au-dessus du point de fusion commençante donné par le diagramme binaire cryolithe - fluorure de calcium (39). On obtient alors les courbes des figures 36 et 37. On voit que les courbes sont meilleures que celles des figures 28 à 31, mais on n'a là en somme qu'un effet de température qui est prépondérant comme dans les expériences analogues avec le fluorure de sodium, et sans doute pour les mêmes raisons. Cependant, comme le fluorure de calcium n'a pas d'influence tensio-active visible, l'effet d'anode apparaît ici de façon tout à fait normale, contrairement à ce qui se passe avec le fluorure de sodium.

L'étude du fluorure de calcium additionné à la cryolithe est intéressante, car ce fluorure peut être considéré comme neutre par rapport aux deux autres. En fait, en ce qui concerne l'effet d'anode, il ne se comporte pas de façon fondamentalement différente des deux autres. L'addition de l'un quelconque de ces fluorures diminue le t.n.e.a. et la q.n.e.a.

III - Quelques propriétés des couches adsorbées sur le graphite par effet d'anode.

P. MERGAULT avait déjà signalé la stabilité des couches adsorbées par le graphite soumis à l'effet d'anode,



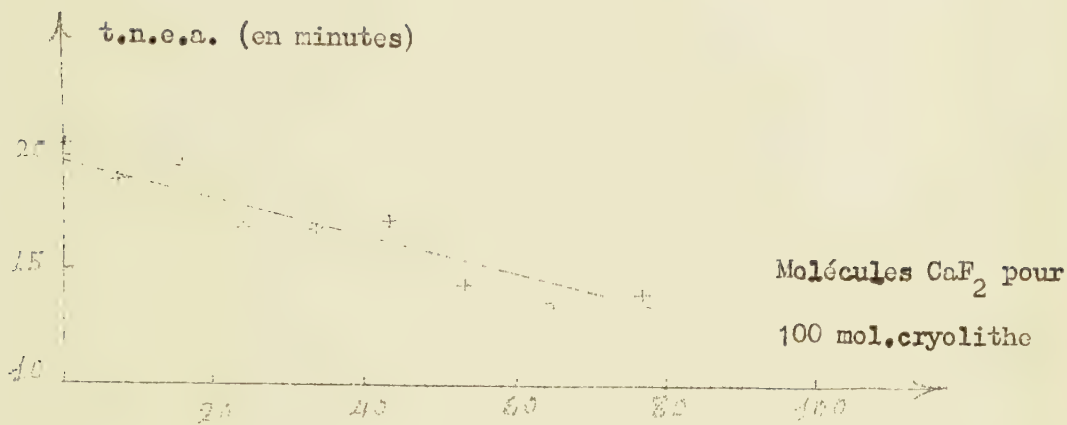


fig.34

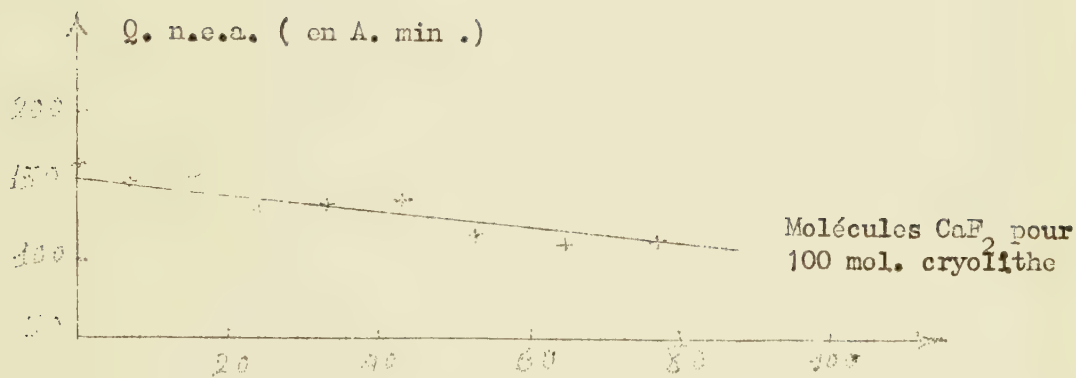
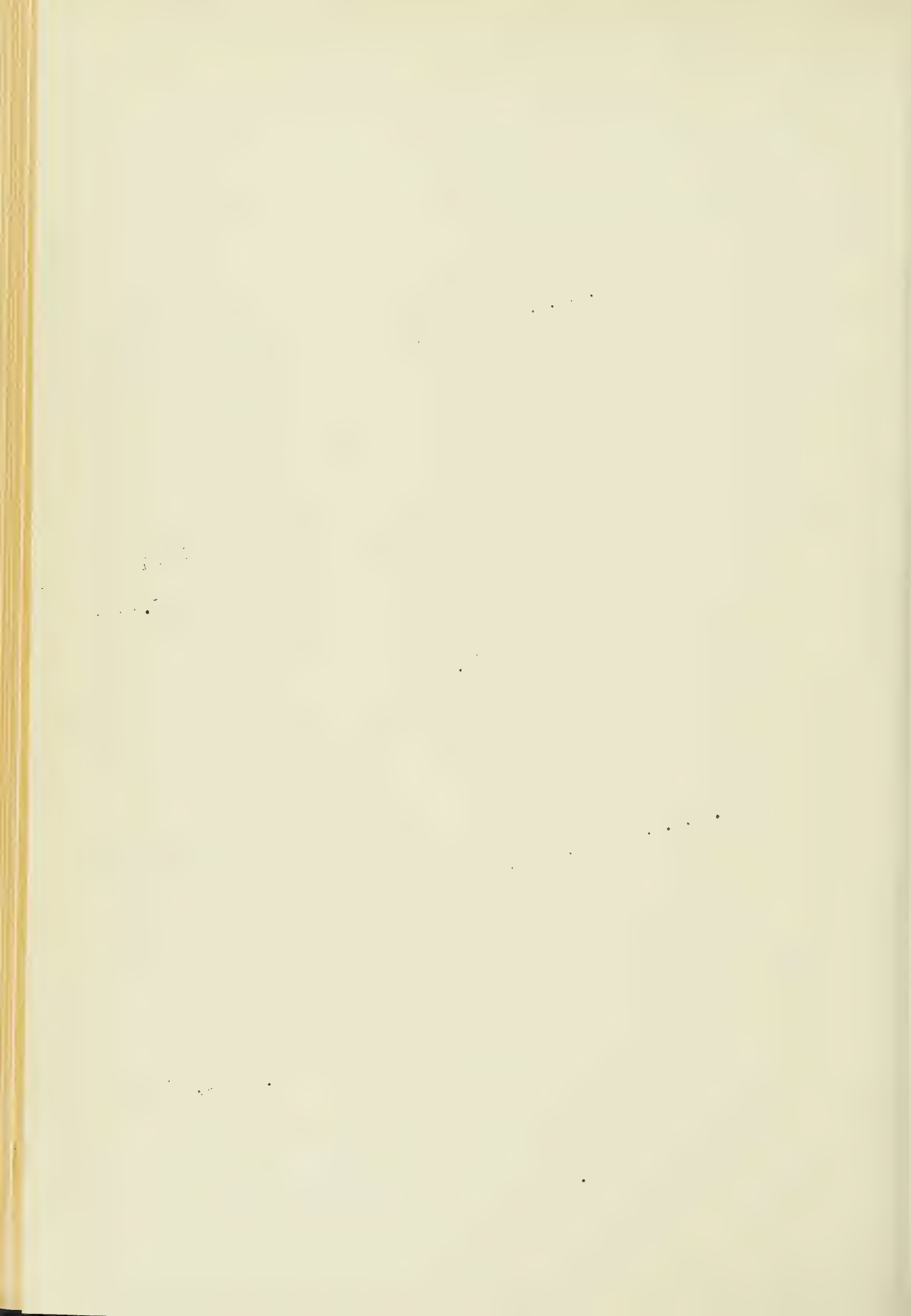


Fig.35



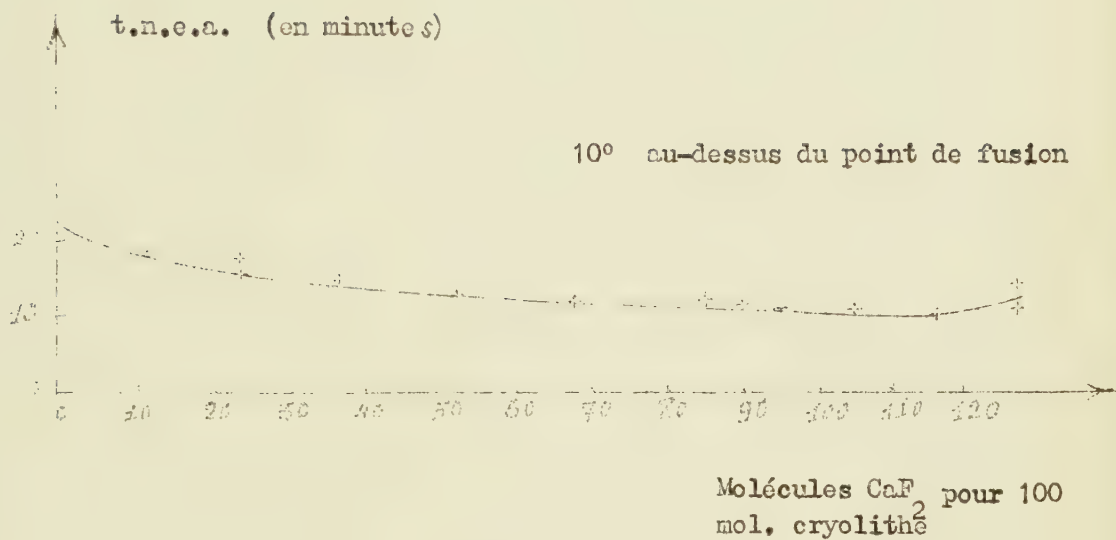


Fig.36

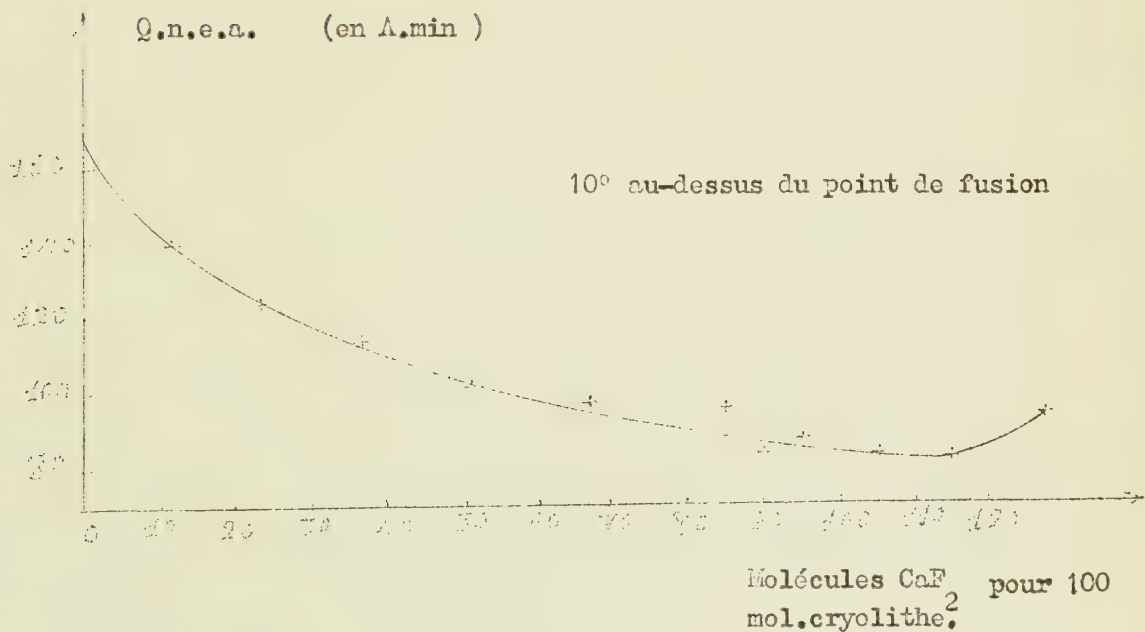
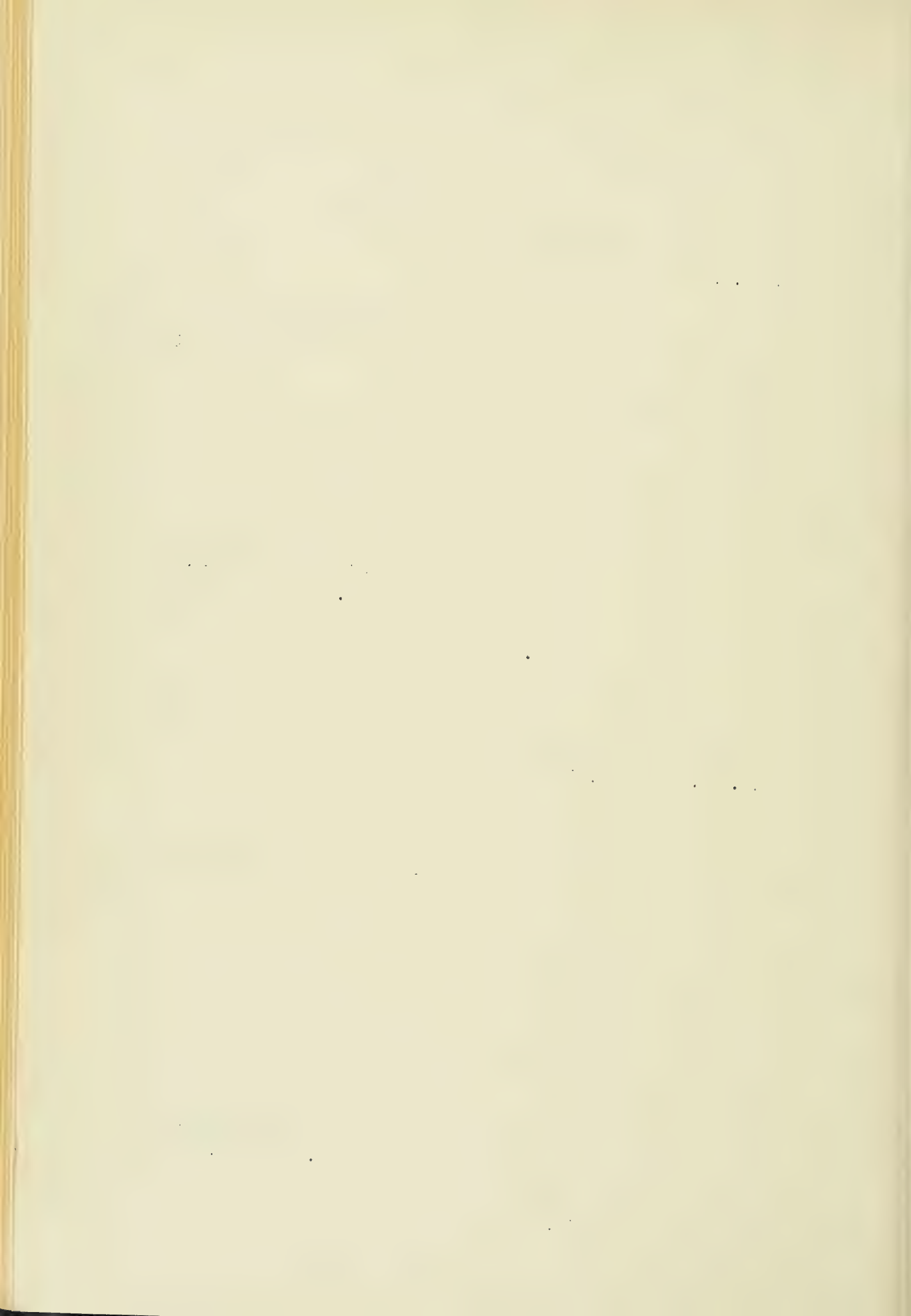


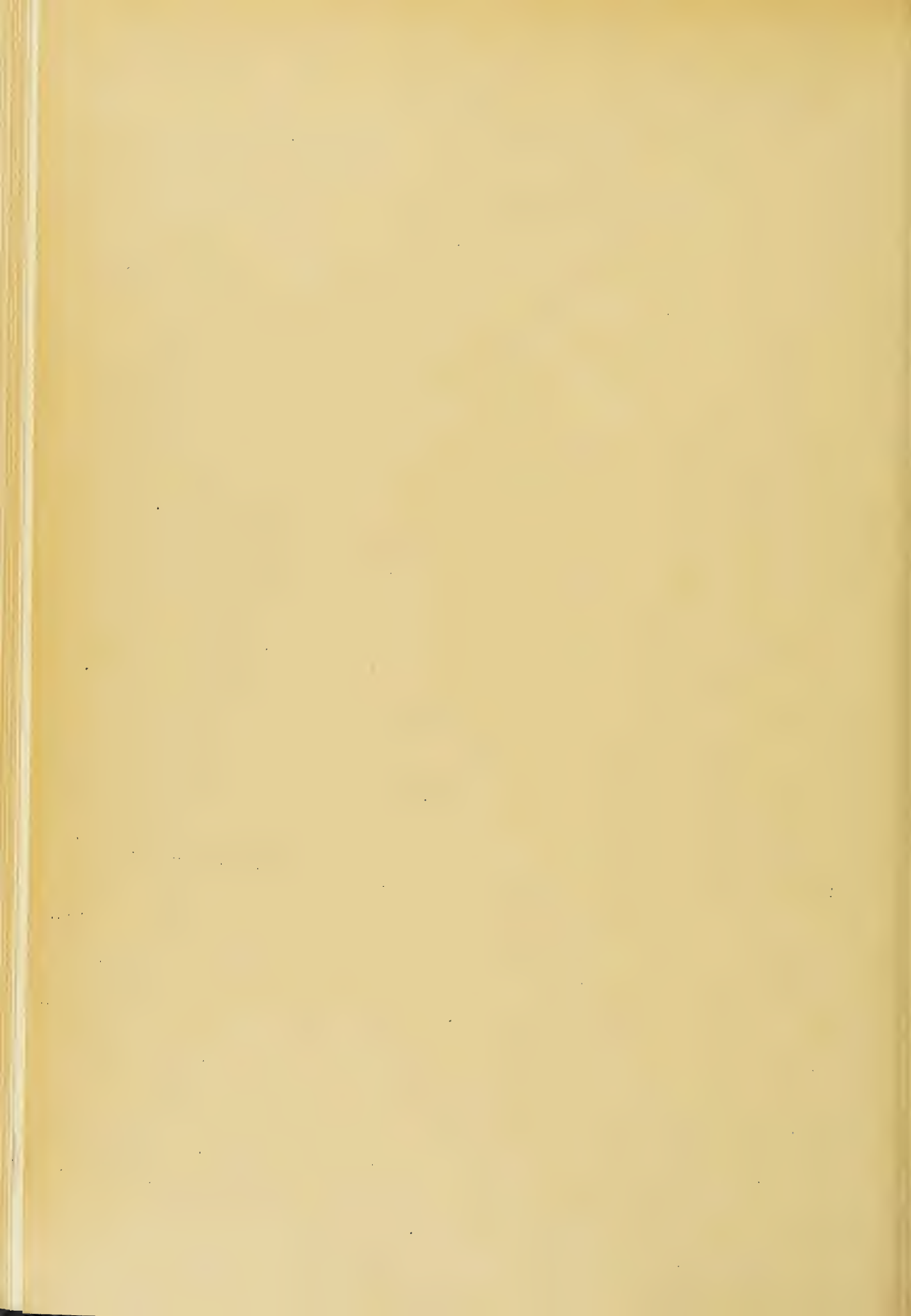
Fig.37



et commencé une étude aux rayons X de ces couches. Nous avons repris et développé ces travaux. Nous avons d'abord préparé des couches adsorbées plus épaisses. Pour cela, quand l'effet d'anode se produit, on le laisse se poursuivre pendant une heure. En suivant le mode opératoire déjà décrit, quand le creuset est refroidi, le bain est démoulé; entre le creuset et le bain, il y a une couche poussiéreuse qui adhère légèrement à la couche adsorbée par effet d'anode sur le graphite. Pour faire apparaître la couche adsorbée par le graphite, brillante et très adhérente, il faut nettoyer la surface, avec de la paille de bois par exemple; c'est seulement après ces opérations que l'on peut entreprendre l'étude de la couche adsorbée sur le graphite par effet d'anode. Dans ce paragraphe nous décrirons successivement, la couche poussiéreuse, puis l'attaque chimique de la couche adsorbée sur le graphite par les acides puis par l'air, et enfin nous donnerons les résultats obtenus par étude aux rayons X.

1°- La couche poussiéreuse entre bain et graphite.

Cette couche poussiéreuse est constituée surtout de graphite ainsi qu'on l'a déjà dit. C'est elle qui, empêchant le mouillage du graphite par le bain, provoque l'apparition de l'effet d'anode (25) (11). Nous avons pu constater que cette couche poussiéreuse est plus ou moins abondante suivant la composition du bain qui a servi à faire l'électrolyse et que sa constitution varie. Ainsi cette couche poussiéreuse est plus épaisse avec les bains acides, que ces bains soient constitués de cryolithe avec du fluorure d'aluminium hydraté ou de



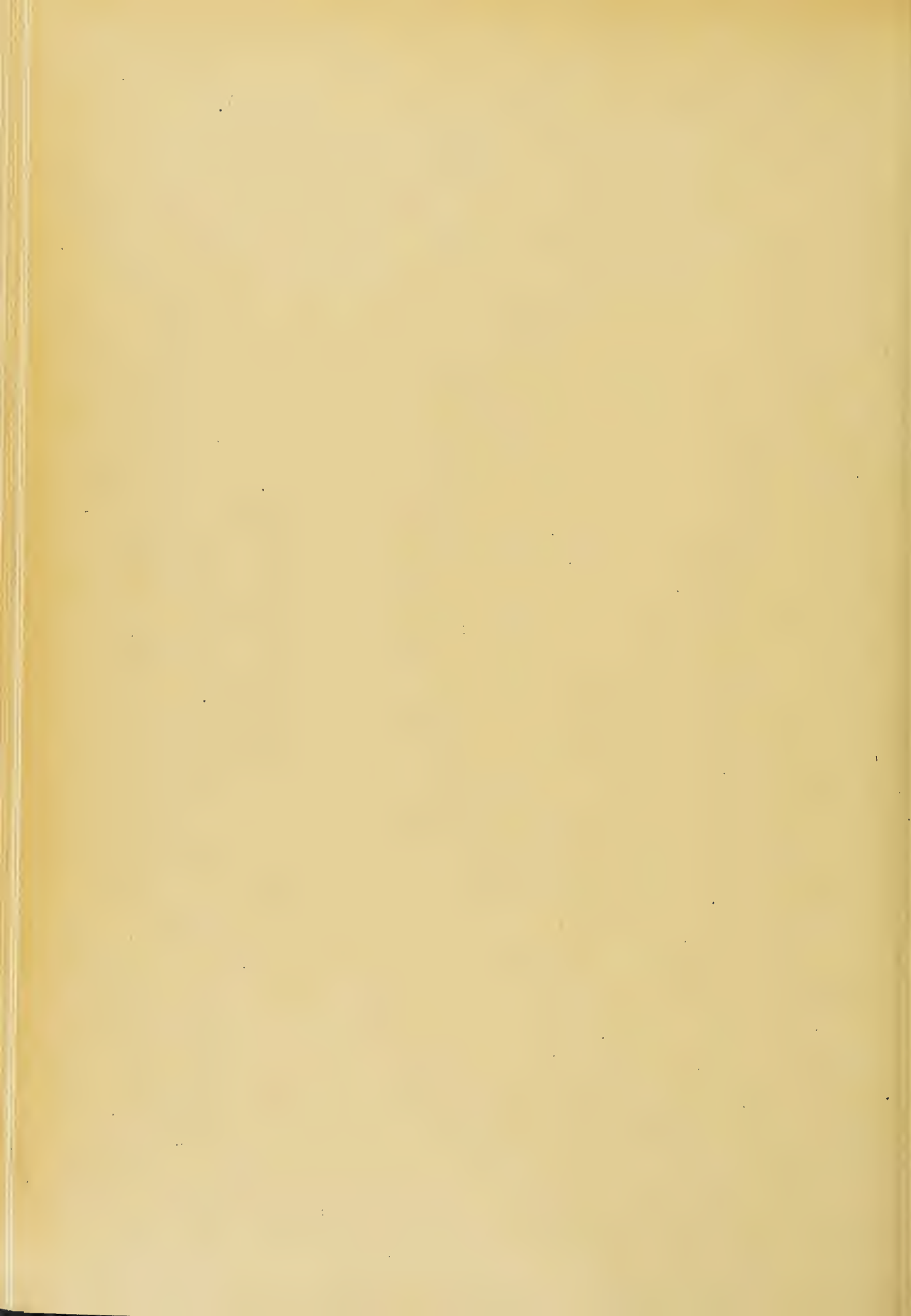
cryolithe avec du fluorure d'aluminium sublimé. Ensuite viennent par ordre d'abondance décroissante les bains suivants :

- 1) cryolithe + Al F_3 sublimé, ou
cryolithe + Al F_3 hydraté
- 2) cryolithe pure (naturelle)
- 3) cryolithe + alumine anhydre (corindon)
- 4) cryolithe + Ca F_2
- 5) cryolithe + Na F

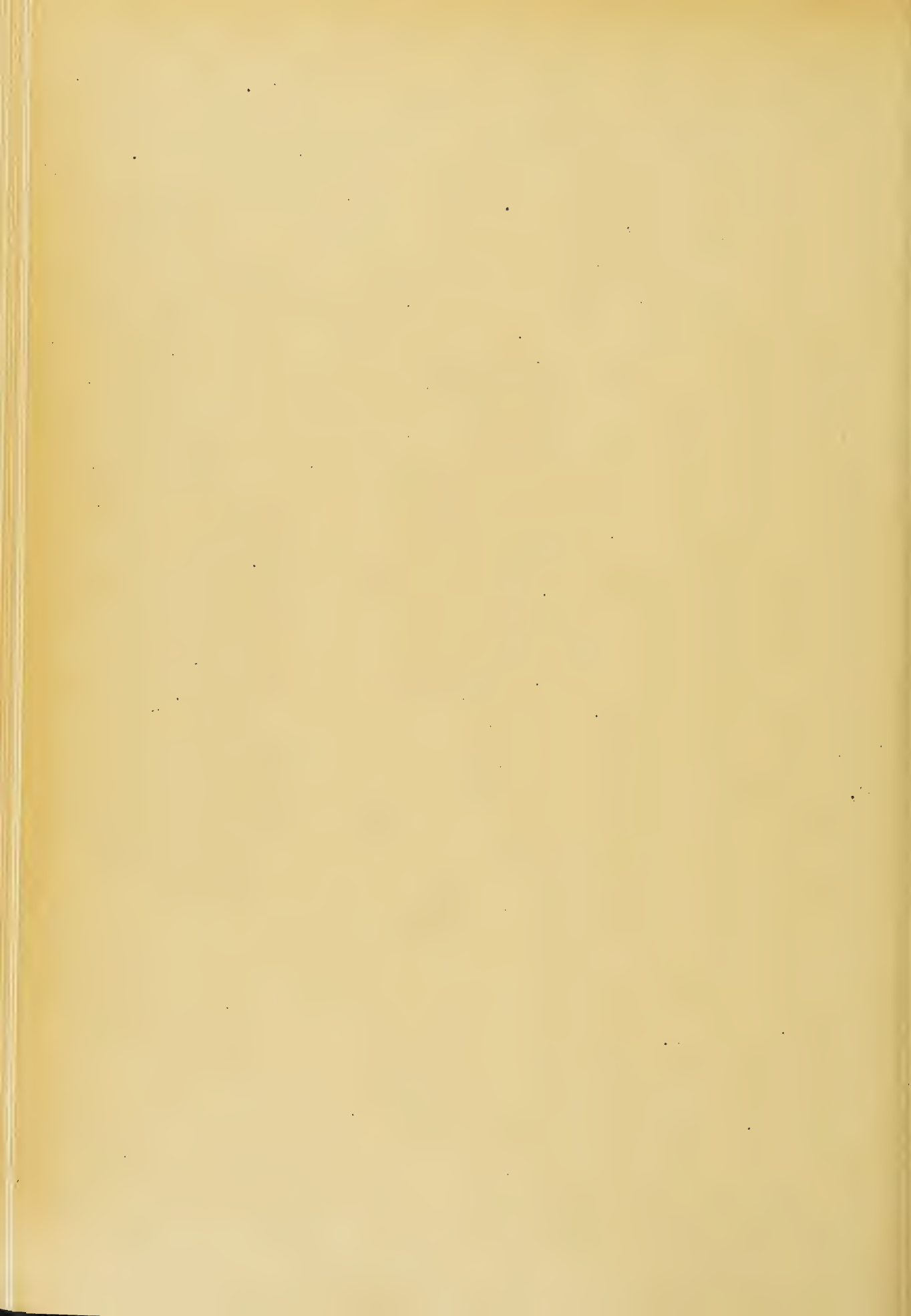
On suit donc ici une évolution qui va des bains acides aux bains basiques en passant par les bains neutres. Si cette couche poussiéreuse est vraiment la cause de l'apparition de l'effet d'anode (25) (11), il se produira plus facilement avec les bains acides qu'avec les bains neutres ou basiques. Nous avons vu qu'il n'en est rien; par conséquent ce n'est pas cette couche poussiéreuse qui est responsable de l'apparition de l'effet d'anode mais bien la couche stable adsorbée par le graphite.

2°- Attaque à l'eau et aux acides de la couche adsorbée sur le graphite par effet d'anode. Nous avons essayé d'attaquer cette couche adsorbée au moyen de l'eau et des acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, fluorhydrique. Aucun de ces corps n'attaque de façon visible la couche adsorbée sur le graphite par effet d'anode.

3°- Attaque par l'air. L'air n'attaque les couches obtenues par effet d'anode qu'à chaud et probablement par oxydation. Afin de mieux nous rendre compte de ce qui se passe, nous avons fait toutes nos observations sous une loupe binocu-



laire (Stéréovar des Etablissements B.B.T. Kraus) à grossissement variable sans changement de la mise au point. Jusqu'à 600° C on n'observe aucune attaque à l'air, et en maintenant cette température pendant 5 minutes, la couche adsorbée a toujours le même aspect. En revanche, lorsque la température atteint 650° C, après une durée de 5 minutes la couche adsorbée sur le graphite par effet d'anode commence à s'oxyder, mais en plusieurs étapes. La couche perd très légèrement de sa brillance, il apparaît des raies blanches sur la surface, ce sont des lignes d'attaque par l'oxygène. On constate également que cette attaque dépend de la structure de la couche et de la composition du bain dont elle est issue. Selon la température atteinte, la circulation de l'air dans le four où on traite les échantillons, la provenance de la couche, on constate les changements suivants : la couche commence d'abord par perdre sa brillance, puis, ou bien il apparaît des lignes blanches, ou bien, la surface devient noire très sombre et mate, ou bien les deux phénomènes se produisent ensemble. Il apparaît ensuite une couche grise et des points blancs, et suivant l'épaisseur de la couche adsorbée par le graphite, la couche grise blanchit, plus ou moins. Au début de l'attaque cette couche blanche adhère bien au graphite, mais au fur et à mesure que l'attaque se poursuit elle perd son adhérence et finit par se détacher d'elle-même, dans la plupart des cas, quand l'oxydation est suffisante. L'oxydation que nous venons de décrire a lieu à température croissante jusque 900° C. Au-delà de 900° C, il ne se produit rien



de plus.

Nous avons admis que l'abondance relative des produits d'oxydation est proportionnelle à l'épaisseur de la couche adsorbée. Le seul aspect de ces couches suffit souvent à les classer les unes par rapport aux autres, et c'est de cette façon que nous avons jugé de la qualité des couches obtenues au paragraphe I de la troisième partie, page 23, tellement les différences sont évidentes. L'hypothèse que nous venons de faire concernant l'abondance relative des produits d'oxydation a confirmé ce point de vue, c'est à dire que ces deux façons de juger de la qualité des couches adsorbées sur le graphite par effet d'anode se justifient l'une l'autre. En revanche, cette deuxième méthode est beaucoup plus fine que celle qui consiste en un simple examen visuel, et nous a permis des comparaisons intéressantes. Nous avons d'abord comparé quatre couches obtenues par effet d'anode à partir de quatre bains : cryolithe pure, cryolithe + fluorure d'aluminium, cryolithe + fluorure de calcium, cryolithe + fluorure de sodium, mais en s'arrangeant pour ajouter dans les trois derniers bains, la même quantité d'ions F^- (en admettant que chaque fluorure dissous est complètement ionisé); on a donc ajouté 22,4 molécules F_3Al , 33,6 molécules $F_2 Ca$, ou 67,1 molécules $Na F$ respectivement et chaque fois à 100 molécules de cryolithe. L'épaisseur des couches obtenues va en décroissant dans le sens suivant :

a) cryolithe + fluorure d'aluminium : couche épaisse, d'aspect beaucoup plus homogène que les trois



autres. L'oxydation par l'air pendant 6 minutes à 900°C donne une couche blanche, épaisse, homogène en train de se détacher du graphite.

b) cryolithe : couche beaucoup moins épaisse d'aspect, qui après oxydation 6 minutes à 900°C , donne une couche moins épaisse moins blanche que dans a)

c) cryolithe + fluorure de sodium : l'oxydation pendant 6 minutes à 900°C donne une couche assez hétérogène (plutôt de très nombreuses taches blanches très petites sur fond gris) qui semble moins épaisse que la précédente.

d) cryolithe + fluorure de calcium : l'oxydation pendant 6 minutes à 900°C donne une couche mince grise avec très peu de très petites taches presque blanches.

On voit que le classement n'est pas le même que celui obtenu pour l'abondance relative de la couche poussiéreuse entre bain et creuset : il y a interversion pour NaF et Ca F_2 .

De la même façon nous avons essayé de classer les couches adsorbées quand un facteur physique ou chimique variait. Nous avons comparé quatre couches obtenues à densité anodique de courant constante et à densité cathodique de courant variable de 0,164 à $0,5\text{ A/cm}^2$ (couches des creusets ayant servi aux mesures reportées figure I7) : la couche obtenue avec $0,5\text{ A/cm}^2$ semble un peu plus épaisse que les trois autres qui sont semblables

A densité anodique de courant variable (voir figure



I8) la couche obtenue avec $0,087 \text{ A/cm}^2$ est la plus épaisse, et toutes les autres se ressemblent

A température variable (creuset ayant servi aux mesures reportées sur les figures I9 et 20), c'est la couche obtenue à 940° C qui est la plus épaisse; vient ensuite la couche obtenue à 920° C , et enfin, presque semblables les couches obtenues à 1020 et 1040° C .

Quand la concentration en fluorure d'aluminium varie, on constate que la couche obtenue par effet d'anode est d'autant plus épaisse que la concentration en $\text{F}_3 \text{ Al}$ est plus élevée.

A concentration variable de fluorure de sodium, l'épaisseur de la couche adsorbée sur le graphite par effet d'anode est apparemment la même.

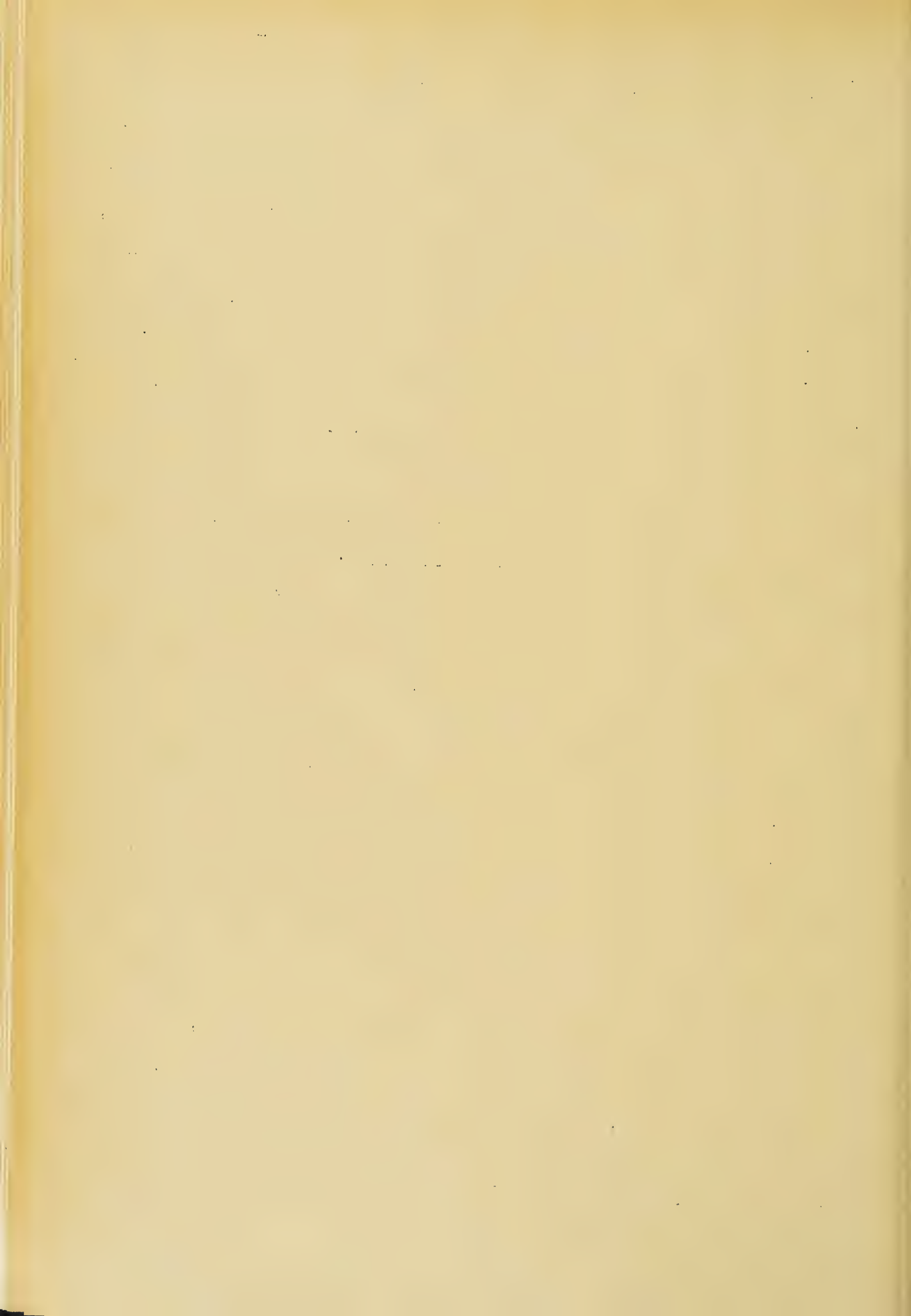
Enfin à concentration variable de fluorure de calcium, la couche est d'autant plus épaisse que la concentration en $\text{F}_2 \text{ Ca}$ est plus faible.

Ces trois derniers résultats sont conformes à ceux obtenus quand nous avons classés les solutions de ces trois fluorures entre elles. En revanche, il ne semble pas qu'il y ait de relation entre le t.n.e.a. ou la q.n.e.a. et l'épaisseur des couches obtenues, puisque aussi bien $\text{F}_2 \text{ Ca}$ que $\text{F}_3 \text{ Al}$ diminuent t.n.e.a. et q.n.e.a. alors que ces deux fluorures agissent en sens inverse sur l'épaisseur de la couche adsorbée. Il résulte aussi de ces mesures que la couche adsorbée sur le graphite doit être plus résistante mécaniquement si elle a été obtenue dans un bain acide, et que dans de tels



bains, le retour à l'électrolyse normale dans une cuve industrielle doit être moins rapide qu'avec un bain neutre ou basique. L'effet d'anode "inextinguible" décrit par BELIAEV serait donc obtenu surtout dans des bains acides : nous pensons, nous, que dans tous les bains l'effet d'anode est "inextinguible" au sens de BELIAEV, au moins partiellement. C'est ce que P. MERGAULT signalait (5) en remarquant que lorsque l'effet d'anode se produit; le retour à l'équilibre est long. C'est ce que semble vouloir dire aussi B.F. MARKOV (11) quand il qualifie l'effet d'anode de phénomène irréversible

4°- Etude radiocristallographique des couches adsorbées sur le graphite par effet d'anode. L'étude radiocristallographique a été rendue possible par l'importance des couches adsorbées obtenues : sur une paroi de creuset traitée par effet d'anode pendant une heure, on peut en effet détacher au moyen d'une lame de rasoir des particules de cette couche en quantité suffisante pour établir un radiogramme de poudre : il suffit d'un peu de patience et de soin. Afin de rendre cette étude plus rigoureuse nous avons établi des radiogrammes de poudre pour le graphite seul, puis pour le graphite porté au four à la même température qu'avec les bains, pour le graphite ayant servi de creuset à un bain fondu de même composition que celui qui doit être électrolysé, pour le graphite ayant servi de creuset à un bain fondu d'abord, puis recalciné à 1000° C, puis pour le graphite ayant subi l'effet d'anode pendant une heure et enfin pour le graphite ayant subi l'effet d'anode puis recalciné à 1000° C. Nous avons éga-



lement étudié le bain fondu avant l'électrolyse afin de pouvoir comparer les radiogrammes obtenus à ceux donnés par le graphite : mais sur chaque bain, il semble qu'il y ait de légères différences d'aspect entre le bain sur la paroi, au centre, en haut, en bas, de sorte que pour chaque bain nous avons fait 5 clichés. Ainsi, en dehors des deux radiogrammes de référence sur le graphite, nous avons pour une composition de bain :

1 cliché du corps ajouté à la cryolithe pure

4 clichés sur le bain fondu

1 cliché sur la paroi du creuset ayant servi à faire
fondre le bain

4 clichés sur la paroi du creuset ayant servi, à faire
fondre le bain mais calcinée ensuite à 1 heure
à l'air libre à 1000° C.

1 cliché sur la paroi du creuset traité par effet d'a-
node pendant une heure.

1 cliché sur la paroi du creuset traité par effet d'a-
node pendant une heure puis calcinée ensuite
1 heure à l'air libre à 1000° C.

1 cliché sur la couche poussiéreuse située entre creu-
set et bain après effet d'anode,

soit en tout 12 radiogrammes pour chaque composition de bain.

Nous avons limité notre étude aux bains suivants :

cryolithe pure (naturelle)

cryolithe + AlF_3 hydraté

cryolithe + AlF_3 sublimé



cryolithe + NaF

cryolithe + CaF²

Chaque fois l'effet d'anode avait duré une heure pour que la couche adsorbée sur le graphite ait le maximum d'épaisseur et de régularité.

On constate que sur chaque bain, il y a toujours de très légères différences entre les diverses parties du bain, les raies principales restant cependant sans modification. Nous n'avons pas pu interpréter ces différences : il ne s'agit sans doute pas d'une hétérogénéité fondamentale, mais de différences dues à l'hétérogénéité du refroidissement (35). La cryolithe naturelle que nous avons utilisée présente par rapport à la cryolithe repertoriée, des raies supplémentaires. De plus, si on la fait fondre on a quelques légères modifications, comme le tableau ci-après le montre :

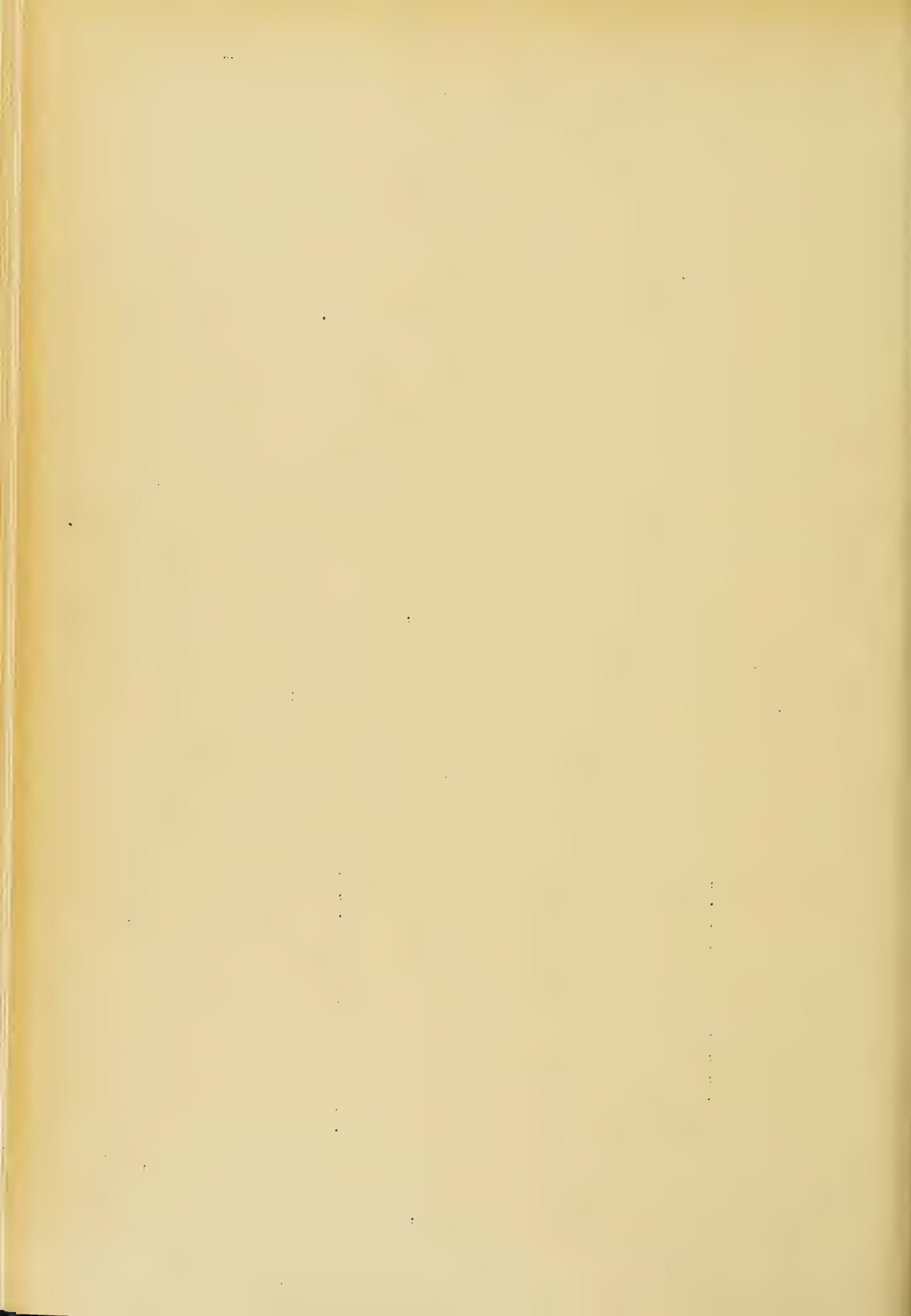
Cryolithe naturelle
qualité A

La même cryolithe
après fusion

(Raies ne se trouvant pas dans la cryolithe repertoriée (4I))

9,26	tf	9,26	tf
5,80	tf	5,80	tf
4,42	m	4,44	m
3,34	tf		
3,14	tf	3,15	tf
2,80	f	2,80	m
2,69	f	2,70	m
2,36	f	2,36	f
2,06	tf	2,06	tf
1,879	f	1,882	tf
1,772	tf		
		1,647	tf
1,594	m	1,594	m

Quand on ajoute un des corps déjà cités à la cryolithe, on obtient des raies supplémentaires, sauf pour l'alumine qui



ne se détecte pas aux concentrations que nous avons étudiées (35). On a les raies supplémentaires suivantes :

Cryol. + Al F ³ non sublimé		Cryol. + Al F ³ sublimé		Cryol. + Ca F ²		Cryol.+ Na F	
5,19	f	5,19	tf				
4,96	tf	4,99	tf			4,95	tf
				3,71	f		
				3,39	tf		
				3,20	tf		
3,00	tf	3,00	tf			3,00	tf
2,91	m	2,91	f				
						2,54	tf
1,997	tf	1,997	tf				
1,756	m	1,76	f	1,83	tf		

Nous n'avons pas réussi à identifier ces raies et les clichés nous ont servi de référence pour les études ultérieures.

La couche poussiéreuse qui se trouve entre le bain et le graphite attaqué par effet d'anode a été étudiée dans chaque cas. On voit que partout on retrouve les raies de la cryolithe, du graphite en plus ou en moins grande abondance suivant qu'on passe des bains cryolithe - fluorure de calcium à cryolithe puis cryolithe - fluorure de sodium, et en plus, quelques raies, différentes suivant la nature du bain. Seuls les bains cryolithe - fluorure d'aluminium sublimé ou non, permettent de remarquer que cette couche est constituée presque uniquement de chiolithe avec quelques traces d'autres corps et de graphite. La première remarque à faire est que l'abondance de graphite dans cette couche poussiéreuse est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche adsorbée par le graphite. De plus, cette couche poussiéreuse est d'autant plus abondante qu'elle contient moins de graphite :



dans le cas du fluorure de sodium, elle est si peu abondante qu'il est difficile de la séparer du creuset. Ensuite, il est normal d'avoir de la chiolithe $\text{Na}_5 \text{Al}_3 \text{F}_{14}$ (soit 5 Na F, 3 Al F₃) au lieu de cryolithe $\text{Na}_3 \text{Al F}_6$ (soit Na F, Al F₃) avec les bains à base de fluorure d'aluminium : cependant on a de la chiolithe pour un certain domaine de concentration, même lorsque le bain ne contient pas de chiolithe comme on peut le vérifier aux rayons X sur le bain refroidi.

Si on compare entre eux les clichés obtenus sur la paroi calcinée d'un creuset, les conclusions sont les mêmes que sur les bains eux-mêmes : on voit des différences entre le haut, le milieu, le bas et le fond du creuset, mais ces différences ne sont pas suffisantes pour pouvoir identifier les raies supplémentaires. Les parois enfin ne sont pas assez différentes entre elles : il y a quelques raies en plus de celles du graphite (obtenues en référence à partir d'un creuset neuf chauffé à 1000° C pendant une heure par exemple), mais la plupart de ces raies sont les mêmes pour les creusets ayant contenu les différents bains. On peut alors comparer ces clichés à ceux obtenus à partir des couches adsorbées sur le graphite par effet d'anode : il y a sur ces derniers clichés beaucoup de raies supplémentaires que nous reportons sur le tableau suivant (l'explication concernant l'établissement du radiogramme de la deuxième colonne a été donnée page 50).



Cryolithe		Cr.+ FNa détaché	Cr.+F Na	Cr.+CaF ₂	Cr. + Al ₂ O ₃	Cr.+AlF ₃ non subl	Cr.+AlF ₃ sublimé
				11,3	tf		
						9,26	tf
						5,86	tf
4,49	tf	4,49	m	4,47	m	4,49	f
3,87	f	3,89	m	3,88	m	3,88	f
		3,47	tf			3,89	m
				3,15	f		
				2,96	tf		
		2,78	tf			3,13	tf
2,75	m	2,74	m	2,76	tf	2,80	tf
2,52	tf			2,52	m	2,75	m
2,43	tf	2,43	f	2,43	tf	2,43	tf
2,32	f	2,32	i	2,31	i	2,32	m
2,27	tf	2,27	tf	2,27	tf	2,27	tf
2,23	tf	2,22	tf	2,21	m	2,22	tf
		2,15	f			2,23	tf
		2,09	f	2,09	tf	2,17	tf
				2,03	f		
1,94	m	1,94	m	1,94	m	1,945	m
		1,737	tf			1,997	tf
		1,714	tf			1,94	m
		1,637	m	1,635	m		
1,599	tf	1,596	f				
1,57	tf	1,57	f				
				1,64	m	1,637	tf
				1,599	tf		
				1,57	tf	1,572	f
						1,574	tf
						1,557	tf
						1,503	tf
						1,458	tf
		1,438	f				
				1,40	tf		
1,38	tf			1,369	tf		
		1,334	f	1,334	tf		
				1,253	tf		
		1,226	tf				
		1,156	f				
				1,051	tf		
		1,035	m				
		1,034	f				
				1,034	tf		

On s'aperçoit d'une part que toutes les raies de ces clichés appartiennent au cliché de référence de la cryolithe à part quelques unes peu nombreuses et faibles, et d'autre part que tous ces clichés sont différents de celui de la

cryolithe puisque toutes les raies de celle-ci ne se trouvent pas toutes sur ces radiogrammes. Enfin chacun de ces clichés est différent de son voisin, et il est peut-être possible de les différencier en fonction de la composition du bain dans lequel s'est produit l'effet d'anode. Nous n'avons pas pu identifier ces raies avec celles de corps répertoriés (42), en dehors de la cryolithe : il y a peut être de la cryolithe mais il y a autre chose.

Nous avons ensuite comparé entre eux les clichés obtenus à partir de parois calcinées de creusets soumis à l'effet d'anode. Si on chauffe à 1000°C , comme il a été dit dans le paragraphe 3° ci-dessus, une paroi de creuset préalablement traitée une heure par l'effet d'anode, cette paroi se recouvre d'une poudre blanche qui se détache de la paroi si on^a chauffé assez longtemps. On a chauffé systématiquement chaque paroi pendant une heure à 1000°C , il suffit alors de recueillir un peu de la poudre blanche qui se détache de cette paroi lorsqu'on y touche. On obtient alors des radiogrammes présentant quelques différences entre eux suivant la nature du bain qui remplit le creuset au moment où l'effet d'anode s'est produit. On reconnaît sur les clichés obtenus les raies des aluminates de sodium $\text{Al O}_2 \text{Na}$ et $\text{Al}_{11} \text{O}_{17} \text{Na}$ tous deux répertoriés. On voit aussi que sur le cliché correspondant au bain cryolithe - fluorure de sodium, on a les raies du fluorure de sodium, ainsi que pour les clichés correspondant à la cryolithe et au bain cryolithe - fluorure d'aluminium non sublimé. On trouve de l'alumine dans les clichés cor-



respondant aux bains cryolithe - fluorure d'aluminium sublimé et cryolithe - alumine. Enfin il y a d'autres corps que nous n'avons pas pu identifier car il y a certainement des raies qui interfèrent entre corps identifiés et corps non identifiés. Les raies obtenues sur ces divers radiogrammes sont reportées dans le tableau suivant (voir page suivante).

Malgré les incertitudes qui demeurent sur le dépouillement de tous ces radiogrammes on peut cependant tirer quelques conclusions qui résumeront les résultats obtenus dans ce paragraphe.

a - les radiogrammes obtenus sur les diverses parties d'un bain refroidi ont quelques légères différences : des raies nouvelles apparaissent d'autres disparaissent. Nous n'avons pu que constater ces différences sans pouvoir en donner les causes. Cependant, on peut les attribuer à une hétérogénéité accidentelle du bain due aux conditions de refroidissement : ces dernières sont en effet très importantes pour les formes de cristallisation (35).

b - les parois des creusets de graphite sont imprégnées de produits non identifiés quand les creusets ont servi à fondre un bain à base de cryolithe. Il y a quelques légères différences quand le bain change de composition.

c - pendant l'effet d'anode, le bain est séparé du graphite par deux couches distinctes :

- une "couche poussiéreuse" déjà signalée par V.SCHISCHKIN (25) qui est constituée dans la plupart des cas par de la cryolithe, du graphite en plus ou moins grande quantité, et d'au-

Cryolithe		Cr.+ Na F		Cr.+ CaF ²		Cr.+ Al ₂ O ₃		Cr.+ Al F ³		Cr.+ Al F ³	
								non subl.		sublimé	
11,22 m	11,22 ti	11,22 m	11,22 tf	11,22 m	11,22 m	11,22 m	11,22 m	11,22 m	11,22 m	11,22 m	11,22 m
5,96 m	5,96 f	5,96 f		5,96 f				5,96 f	5,96 f	5,96 f	5,96 f
	5,60 m							5,63 m			
4,65 m	4,45 f	4,65 tf						4,73 m	4,67 f		
4,22 i	4,22 m	4,22 m	4,22 i	4,22 m	4,22 i	4,22 m	4,22 m	4,47 tf	4,22 i		
	4,07 tf							4,07 tf			
3,92 m		3,9I f	3,92 tf						3,92 f		
	3,79 tf										
	3,47 f										
3,4I f											
		3,36 m						3,36 m	3,35 f		
3,30 tf	3,30 tf										
	3,15 f										
2,94 i	2,94 m	2,94 m	2,94 i	2,94 m	2,94 i	2,94 m	2,94 m	2,94 m	2,94 i		
2,85 f		2,86 f							2,86 bf		
	2,80 m							2,80 f	2,80 f		
								2,76 tf			
2,68 i	2,68 i	2,68 m	2,69 i	2,68 m	2,69 i	2,69 m	2,69 m	2,69 m	2,69 i		
								2,65 f			
2,6I ti	2,6I m	2,6I i	2,6I i	2,6I i	2,6I i	2,6I m	2,6I m	2,6I m	2,6I i		
2,56 ti	2,56 m	2,56 m	2,56 i	2,56 m	2,56 i	2,56 m	2,56 m	2,56 m	2,56 i		
2,50 f	2,50 m	2,50 tf	2,52 tf	2,50 tf	2,52 tf	2,5I f	2,5I f	2,5I f	2,5I tf		
	2,40 m	2,43 tf				2,42 tf	2,42 tf	2,42 tf			
2,38 m	2,37 tf		2,39 f	2,38 m	2,39 f	2,38 tf	2,38 tf	2,38 m			
	2,3I ti	2,3I m				2,3I m	2,3I m				
2,26 m	2,24 m	2,26 m	2,26 tf	2,26 m	2,26 tf	2,24 f	2,24 f	2,26 f			
2,22 m		2,22 m	2,22 tf	2,22 m	2,22 tf			2,22 f			
2,14 m	2,13 m	2,14 f	2,14 f	2,14 m	2,14 f	2,14 m	2,14 m	2,14 m	2,14 m		
								2,10 tf			
	2,03 m					2,04 f	2,04 f	2,04 tf			
			1,99 tf					1,99 tf			
1,95I m	1,948 m		1,95 m	1,95 m	1,95 f	1,95 f	1,95 m	1,95 m			
	1,933 m	1,930 m									
1,868 m	1,866 f	1,87I tf	1,87I m	1,87I f	1,87I f	1,87I m	1,87I m	1,874 m			
1,842 tf	1,834 tf	1,842 tf				1,845 tf	1,845 tf	1,847 tf			
1,807 m	1,80I tf	1,807 tf	1,809 tf	1,807 tf	1,809 tf	1,809 tf	1,809 tf	1,809 f			
1,756 m	1,754 f	1,754 tf	1,758 m	1,756 m	1,758 m	1,76I f	1,76I f	1,758 m			
1,740 tf	1,738 tf							1,740 tf			
1,685 tf	1,635 i	1,645 f				1,68I tf	1,68I tf	1,675 tf			
1,673											
						1,637 tf	1,637 tf				
1,577 m	1,592 m	1,594 f	1,598 m	1,592 m	1,598 m	1,597 m	1,597 m	1,597 m			
1,546 f	1,560 f										
1,528 f	1,525 tf					1,526 f	1,526 f	1,530 tf			
1,498 i	1,495 m	1,498 f	1,498 m	1,498 f	1,498 m	1,498 f	1,498 f	1,498 m			
1,486 tf	1,483 f	1,486 tf									
1,472 m	1,470 f	1,47I tf	1,472 m	1,47I tf	1,472 m	1,47I tf	1,47I tf	1,472 f			
1,458 m	1,457 m	1,457 tf	1,459 m	1,457 tf	1,459 m	1,459 tf	1,459 tf	1,459 f			
1,427 tf		1,427 tf									
1,417 f		1,417 tf	1,417 f	1,417 tf	1,417 f	1,417 tf	1,417 tf	1,418 f			
1,400 tf	1,400 i	1,400 i				1,400 f	1,400 f	1,400 tf			

tre corps non identifiés mais en faible concentration. Dans le cas des bains "acides" (cryolithe - fluorure d'aluminium) cette couche est constituée surtout de la chiolithe (à la place de la cryolithe). Le graphite dans cette couche poussiéreuse est d'autant plus abondant que la couche adsorbée par le graphite est plus mince.

- une "couche brillante adsorbée par le graphite du creuset" qui est un enduit sans doute isolant (bien que cela n'ait pas été vérifié), inattaquable aux acides usuels et qui a été signalée pour la première fois par P. MERGAULT. Nous avons montré que les radiogrammes obtenus étaient légèrement différents suivant la composition des bains dans lesquels ces couches avaient été produites.

d - la couche adsorbée par le graphite traité par effet d'anode, calcinée à l'air se transforme en aluminates de sodium $\text{Al O}_2 \text{Na}$ et $\text{Al}_{11} \text{O}_{17} \text{Na}$. On retrouve aussi, suivant la composition du bain dans lequel l'effet d'anode s'est produit, du fluorure de sodium ou de l'alumine, et d'autres corps non identifiés mais en faibles concentrations.



C O N C L U S I O N

Nous avons mis au point une nouvelle méthode d'étude du phénomène connu sous le nom d'effet d'anode. Nous avons décrit un mode opératoire qui permet de déterminer, pour un bain et des conditions physiques donnés, le "temps nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode" et la "quantité totale d'électricité nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode (soit le "t.n.e.a." et la "q.n.e.a."). Les courbes obtenues pour les solutions cryolithiques d'alumine ont permis de montrer que plus le t.n.e.a. et la q.n.e.a. sont petits, plus l'effet d'anode apparaît facilement pour le bain et les conditions expérimentales envisagés. Cette facilité pour faire apparaître l'effet d'anode se traduit, dans la notion classique de "densité de courant anodique critique" (d.c.a.c.), par un abaissement de cette d.c.a.c. On en a déduit que t.n.e.a. et q.n.e.a. d'une part, et d.c.a.c. d'autre part, sont des facteurs qui varient dans le même sens en fonction d'une même variable.

Nous avons étudié ensuite l'influence de divers facteurs physiques sur le t.n.e.a. et la q.n.e.a. L'intensité totale du courant d'électrolyse traversant le bain, toutes choses égales par ailleurs, nous a permis de montrer que l'on a, à 3 % près et pour un domaine d'intensités compris entre 10 et 4 ampères (ceci n'étant valable que pour nos conditions



expérimentales évidemment) deux relations :

$$\text{Log } t + 2,1 \text{ Log } I = 3,3 \quad (a)$$

et $\text{Log } Q + 1,1 \text{ Log } I = 3,3 \quad (b)$

où t est le t.n.e.a., Q la q.n.e.a. et I l'intensité totale initiale traversant le bain. Le fait que la q.n.e.a. augmente quand l'intensité diminue conformément à la relation (b) ne peut pas s'expliquer avec ce que l'on sait actuellement de l'effet d'anode. Nous avons expliqué ce résultat en nous basant sur un fait expérimental : l'aluminium métallique attaque la couche adsorbée par le graphite par effet d'anode. Or la dispersion des brouillards métalliques dans le bain est certainement facilitée par des densités cathodiques de courant (donc des intensités totales si la disposition géométrique ne change pas) plus faible. Ce serait donc cette dispersion des brouillards métalliques dans le bain qui serait responsable du résultat traduit par la relation (b).

Nous montrons ensuite que l'influence d'une électrolyse préalable à plus faible intensité, qui s'était montrée un facteur d'une certaine importance dans une étude qualitative préliminaire, est, du point de vue quantitatif, beaucoup moins important. L'influence de la densité cathodique de courant à densité anodique de courant constante sur le t. n.e.a. et la q.n.e.a. montre que l'apparition de l'effet d'anode est plus facile aux fortes densités cathodiques de courant et l'argumentation donnée plus haut au sujet de l'intensité rend bien compte de cet effet : la plus grande adhérence des dépôts cathodiques obtenus à des densités cathodiques de



courant plus grande (tout au moins dans le domaine que nous avons exploré) peut être rendue responsable de l'abaissement du t.n.e.a. et de la q.n.e.a. quand la densité cathodique de courant croît. La densité anodique de courant agit dans le même sens que la densité cathodique mais de façon beaucoup plus sensible.

L'influence de la température sur le t.n.e.a. et la q.n.e.a. montrent que c'est un facteur très important : t.n.e.a. et q.n.e.a. s'abaissent d'abord presque linéairement quand la température décroît jusqu'au point de solidification commençante de la solution étudiée (il s'agissait d'une solution cryolithique de fluorure de calcium) puis en deçà de ce point de solidification commençante, t.n.e.a. et q.n.e.a. s'abaissent beaucoup plus vite. Les résultats sont toutefois faussés par le fait que, dans cette deuxième partie de la courbe, une partie du bain est solide.

Après avoir étudié les facteurs physiques nous étudions les bains suivants :

cryolithe - fluorure d'aluminium

cryolithe - fluorure de sodium

cryolithe - fluorure de calcium,

ce qui permet de comparer une solution qu'on peut considérer peut-être comme "neutre" avec des solutions "acide" et "basique". Dans tous les cas, l'addition d'un fluorure diminue t.n.e.a. et q.n.e.a. La précision des expériences est médiocre avec les solutions de fluorure d'aluminium, mauvaise avec celles de fluorure de sodium (l'erreur peut atteindre alors



20 à 25 % !) et meilleure avec les solutions de fluorure de calcium. Nous montrons que le fluorure de sodium est un agent tensio-actif sur la cryolithe, et nous obtenons avec certaines solutions de fluorure de sodium des t.n.e.a. et q.n.e.a. non déterminés : la tension et le courant évoluent très lentement (tout au long de l'électrolyse) jusqu'à ce qu'on soit en effet d'anode; le début du phénomène n'apparaît pas car ce n'est que lorsqu'il a duré pendant un certain temps qu'on a des oscillations courant - tension et seulement de temps à autre. Avec les solutions de fluorure de calcium, nous montrons que sur des cryolithes légèrement différentes comme le sont celles qui proviennent de sacs différents (on peut voir que t.n.e.a. et q.n.e.a. sont différents pour des cryolithes provenant de sacs différents) l'allure des phénomènes ne change pas. Nous montrons aussi sur ces solutions que les résultats ne changent pas si on varie légèrement les conditions expérimentales : par exemple en maintenant constante pendant 15 minutes l'intensité totale du courant traversant le bain (pendant 15 minutes ou jusqu'à l'apparition de l'effet d'anode si t.n.e.a. < 15 minutes).

Enfin une étude physique des couches obtenues sur le graphite par effet d'anode nous permet de préciser plusieurs points et d'éclaircir certains des résultats décrits ci-dessus. Nous montrons d'abord que la couche isolante adsorbée sur le graphite traité par effet d'anode, qui est brillante et empêche le graphite de marquer les doigts comme cela se produit habituellement, est inattaquable à l'eau et aux aci-



des usuels, y compris l'acide sulfurique (on n'a donc pas affaire à de la cryolithe ou à un fluorure métallique quelconque tels que ceux que l'on connaît). Par contre cette couche isolante est oxydée à l'air à haute température et donne une poudre blanche dont l'abondance relative nous a permis de déterminer l'importance relative de la couche adsorbée par le graphite suivant les conditions expérimentales. A concentrations égales en ions F^- dans le bain (en admettant que les fluorures ajoutés y soient totalement dissociés), on trouve que la couche est plus épaisse pour les bains cryolithe - fluorure d'aluminium (et la couche est aussi plus épaisse pour des concentrations plus fortes de $Al F_3$) que pour les bains de cryolithe, puis pour ceux-ci, la couche est plus épaisse que pour les bains cryolithe - fluorure de sodium (l'épaisseur ne semble pas varier avec la concentration), et pour ces derniers la couche est plus épaisse que pour les bains cryolithe - fluorure de calcium (l'épaisseur de la couche est alors d'autant plus faible que la concentration du bain en fluorure de calcium était plus grande).

L'étude radiocristallographique par la méthode de Debye-Scherrer nous permet ensuite de montrer que les parois de creuset en graphite ayant servi à faire fondre de la cryolithe sont imprégnées de produits étrangers, cependant, on ne peut pas dire qu'il s'agisse de cryolithe bien que beaucoup des raies obtenues se retrouvent dans le diagramme de celle-ci. Ces clichés nous servent de référence pour pouvoir faire des comparaisons avec des parois de creuset traitées par ef-



fet d'anode. Par effet d'anode, il apparaît beaucoup de raies supplémentaires : on a des raies de la cryolithe, mais pas toutes, et d'autres raies non identifiables avec celles de corps connus répertoriés. On compare de la même façon des parois calcinées de creuset ayant servi à faire fondre un bain ou ayant été traitées par effet d'anode. Cette fois on retrouve toujours dans les deux cas, deux aluminates de sodium, Na Al O_2 et $\text{Na Al}_{11} \text{O}_{17}$, de l'alumine dans le cas des bains cryolithe - alumine ou cryolithe - fluorure d'aluminium sublimé, du fluorure de sodium dans le cas du bain cryolithe-fluorure de sodium, mais il y a d'autres corps que nous n'avons pas réussi à identifier avec des corps connus répertoriés. On voit que suivant le bain dans lequel s'est produit l'effet d'anode les raies trouvées sur les clichés sont également un peu différentes, et dans les deux cas de la paroi calcinée ou non.

L'examen des creusets où on a provoqué l'effet d'anode nous a également permis de montrer que la "couche poussiéreuse" signalée par SCHISCHKIN est différente suivant les bains : pour tous les bains, cette couche est constituée en majeure partie de cryolithe et de graphite, sauf dans le cas des bains cryolithe - fluorure d'aluminium où cette couche est surtout constituée de chiolite $\text{Na}_5 \text{Al}_3 \text{F}_{14}$ et de graphite. En plus de ces constituants de base, il y a des raies correspondant à des corps non identifiés. On remarque encore que la couche est plus importante si l'on passe du bain cryolithe - fluorure d'aluminium aux bains cryolithe - fluorure

de calcium puis à la cryolithe et aux bains cryolithe - fluorure de sodium. Dans ce dernier cas cette couche poussiéreuse est si peu abondante qu'il est difficile d'en récolter en quantité suffisante pour faire un radiogramme. Enfin dans cette couche poussiéreuse il y a du graphite en raison inverse de l'abondance relative de la couche elle-même : on n'a presque pas de graphite dans la couche poussiéreuse obtenue à partir d'un bain cryolithe fluorure d'aluminium.

Nous donnerons enfin un schéma du processus que nous imaginons pour produire l'effet d'anode dans un bain fondu à base de cryolithe soumis à l'électrolyse entre électrodes de graphite. Que ce phénomène apparaisse dans un bain où la concentration en ions $O^{=}$ est faible est bien connu. La décharge d'ions F^{-} ou d'ions fluorés tels que $Al F_6^{---}$ ou $Al F_4^{-}$ sur l'anode engendre alors par combinaison avec le graphite un fluorure de carbone ou de graphite solide à la température où il s'est produit comme à la température ordinaire, et qui isole électriquement l'anode du bain. Cette couche isolante est de composition variable avec le bain qui lui a donné naissance et elle est d'autant plus résistante mécaniquement qu'on passe des bains "neutres" aux bains "basiques" puis "acides". Cette couche est alors soumise à un régime d'étincelles qui donnent la couche poussiéreuse et les particules de graphite que l'on retrouve dans cette couche. D'autres hypothèses sont évidemment possibles : on peut envisager par exemple que la présence de cette couche adsorbée par le gra-



phite ne soit pas mouillée par le bain, etc ... Le présent travail n'a pas éclairci tous les points qui restent obscurs: il a cependant permis de préciser beaucoup de choses sur le phénomène "bien connu" qu'on appelle effet d'anode.

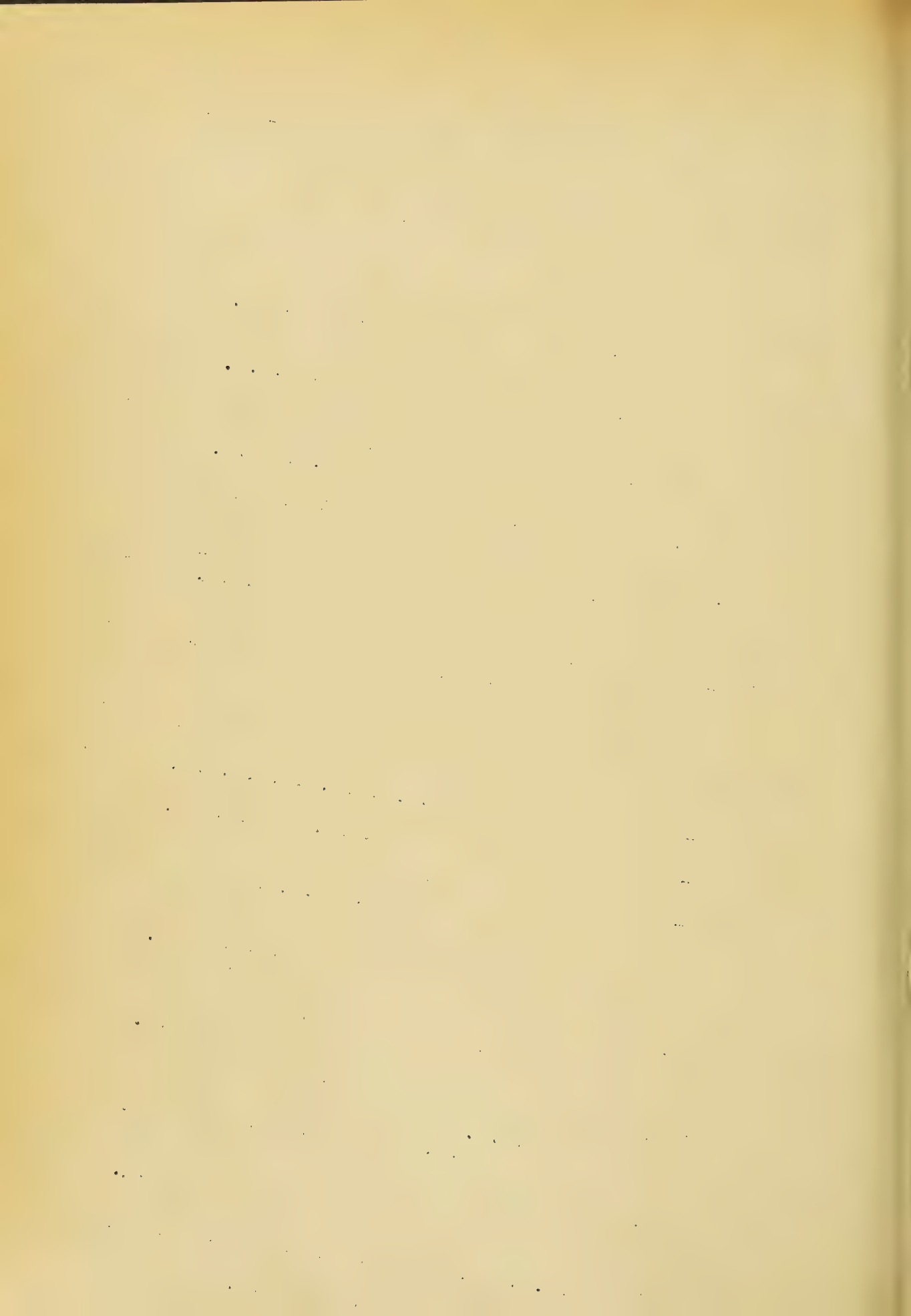
BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. FERRAND - Bull. Soc. Franc. Elect. 7ème Série Tome II n° 14 (Février 1952) p. 97.
- (2) L. FERRAND - Bull. Soc. Franc. Elect. 7ème Série Tome II n° 14 (Février 1952) p. 100.
- (3) A.I. BELIAEV - Métallurgie des Aluminiums Band I - VEB Verlag, Berlin, 1956.
- (4) A.I. BELIAEV, M.B. RAPOPORT et L.A. FIRSANOVA - Métallurgie de l'Aluminium - Metallurgies dat. Moscou 1953.
- (5) P. MERGAULT - Thèse Paris 1955.
- (6) M. ROLIN - Thèse Paris 1951.
- (7) G. ZARZYCKI - Thèse Paris 1953.
- (8) G. RIBAUD - Mesure des températures. A. Colin. 1948.
- (9) G. RIBAUD - Collection de l'A.N.R.T. - Etudes de pyrométrie pratique - 2ème Ed. 1960.
- (10) P. BAUD - Traité de Chimie industrielle. Masson Ed.- 4ème Ed. 1951.
- (11) Y.K. DELINARSKII et B.F. MARKOV - Electrochimie des sels fondus. Metallurgies dat. Moscou 1960.
- (12) L.N. ANTIPIIN et N.G. TJURIN - Zhur. Phys. Khim - 31 (1957) p. 1103.
- (13) R. LORENZ - Elektrolyse geschmolzener Salze. 1906.
- (14) G.W. BRINDLEY - X-Ray identification and crystal structures of clay minerals, 61, n° 3, 6, London 1951
- (15) K. ARNDT et H. PROBST - Zeit. Elektrochem. 29 (1923) p. 323.
- (16) V.P. MASHOVETZ, M.F. DOGRAMADGI et E.M. FLERINSKAIA - Zhur. Prikl. Khim. URSS. 25 (1952) p. 955.
- (17) A. VAJNA - Bull. Soc. Franc. Elect. 7ème Série (Tome II) n° 14 (Février 1952) p. 85.

- (35) H. GINSBERG et K. RESCH - Z. Erzhergban Metallhuttem-
wes. 13 (n° 11) (1960) p. 523.
- (36) P. MERGAULT - C.R. 236 (1953) p. 1876.
- (37) A. VAJNA - Bull. Soc. Franc. Elect. 7ème Série (Tome II)
n° 14 - (Février 1952) p. 92.
- (38) M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. France - Fascicule 4 (Avril
1960) p. 671, 677 et 681.
- (39) M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. France - Fascicule 6 (Juin
1961) p. 1120.
- (40) M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. France - Fascicule 2 (Fé-
vrier 1960) p. 267.
- (41) P.P. FEDOTIEFF et W.P. ILJINSKY - Z. anorg. Chem. 80,
121 (1913) d'après "Phase Diagrams for Ceramists"
par LEVIN, Mc MURDIE et HALL. Ed. The American
Ceramic Society, 1956.
- (42) Index of X - rays diffraction - American Society for
Testing Materials.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	I
PREMIERE PARTIE - Appareillage expérimental . . .	4
DEUXIEME PARTIE - Ce que l'on sait actuellement de l'effet d'anode	8
I - Qu'est-ce que l'effet d'anode ?	9
II - Raisons d'apparition de l'effet d'anode dans l'électrolyse de bains cryolithe- aluminium avec anode de carbone . . .	14
III - Raisons d'apparition de l'effet d'anode en général	17
TROISIEME PARTIE - Etude qualitative et mise au point d'une méthode expérimentale .	19
I - Etude qualitative	20
II - Méthode expérimentale	26
III - Essai d'étude critique de la méthode ex- périmentale choisie	28
QUATRIEME PARTIE - Résultats obtenus	36
I - Influence de divers facteurs physiques sur le t.n.e.a. dans l'électrolyse de la cryolithe pure fondue à 1020° C . .	37
II - Influence de la composition du bain sur le t.n.e.a. dans les bains à base de cryolithe	44
III - Quelques propriétés des couches adsorbées sur le graphite pour effet d'anode . .	53
CONCLUSION	70
BIBLIOGRAPHIE	78



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"ETUDE THÉORIQUE DE LA FORMATION DE QUELQUES
COMPLEXES UNINUCLÉAIRES"

Vu et approuvé

Paris, le 30 Avril 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"ÉTUDE THÉORIQUE DE LA FORMATION DE QUELQUES
COMPLEXES UNINUCLEAIRES"

Par le candidat
Journé le 20 Avril 1962
M. le Professeur
M. le Docteur

M. le Docteur
M. le Professeur
Journé le 20 Avril 1962
M. le Docteur

